

Estimation des incertitudes de mesure lors des opérations d'échantillonnage automatique

EAUX RESIDUAIRES

B. Lepot, N. Guigues et C. Raventos

Décembre 2022

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2022-2023, au titre de l'action « C1c1 » du thème C « Améliorer les opérations d'échantillonnage et de mesures in situ ».

Auteur (s) :

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Cécile Raventos
INERIS
Cecile.raventos@ineris.fr

Nathalie Guigues
LNE
Nathalie.guigues@lne.fr

Vérification du document :

Beatrice Lalère
LNE
Lalere Béatrice Beatrice.Lalere@lne.fr

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury (nicolas.gaury@afbiodiversite.fr)

Ineris Anne Morin (anne.morin@ineris.fr)
LNE : Béatrice Lalère (beatrice.lalere@lne.fr)

Référence du document : B. Lepot, N. Guigues, C. Raventos - Estimation des incertitudes de mesure lors des opérations d'échantillonnage automatique - Eaux résiduaire- Rapport AQUAREF 2022 - 55 p

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. INTRODUCTION.....	10
1.1 Contexte	10
1.2 objectifs de l'étude	11
2. EVALUATION DE L'IMPACT DES FACTEURS INFLUENTS.....	12
2.1 Banc d'essai	12
2.2 Matériel	13
2.3 Plan d'expériences.....	14
2.4 Traitement des données	16
2.5 Résultats.....	16
3. ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE	24
3.1 Exigences sur la qualité des mesures	24
3.2 Analyse critique du processus de mesure	24
3.3 Conception de l'étude de validation initiale.....	25
3.4 Choix de la méthodologie mise en œuvre	26
3.5 Quels protocoles ?.....	27
3.6 Quels paramètres analysés	27
3.7 Combien et quelles stations ?.....	28
3.8 Quel(s) intervenant(s) ?	30
3.9 Traitement des données	31
3.10 Anonymisation des résultats	32
3.11 Incertitudes de mesure estimées.....	32
3.12 Effet laboratoire	36
4. CONCLUSION.....	43
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

Liste des annexes :

- Annexe 1 : Contrôles métrologiques échantillonneurs PAV et PP
- Annexe 2 : Liste des stations d'épuration et des secteurs d'activité
- Annexe 3 : Résultats par organisme avec le laboratoire d'analyse unique

RESUME

L'un des principaux objectifs des mesures environnementales est de permettre la préservation et la restauration de l'état des eaux en comparant les résultats à des seuils réglementaires. Cette comparaison requiert la connaissance de l'incertitude associée aux mesures pour juger du dépassement du seuil (Eurachem (2007 ; 2019)). Les deux contributions principales à l'incertitude de mesure sont l'incertitude résultant de l'échantillonnage et celle issue de l'analyse. Si les incertitudes analytiques tendent à être estimées et renseignées pour toutes les matrices, car documentées depuis les années 2000, celles liées à l'échantillonnage sont mal connues et souvent non décrites ni estimées.

Quelques études ont été réalisées sur les facteurs influents et l'évaluation des incertitudes sur l'échantillonnage des eaux résiduaires. Afin de compléter ces travaux, AQUAREF a conduit une étude sur 2020-2022 avec l'implication de plusieurs préleveurs de différents organismes sur la base d'un cahier des charges (Lepot et al, 2019). Les objectifs de cette étude étaient d'identifier les facteurs influents de l'échantillonnage pour les eaux résiduaires et d'estimer les incertitudes liées à l'échantillonnage et à l'analyse sur les eaux de sortie et d'entrée de station d'épuration urbaines et/ ou industrielles.

L'identification des facteurs influents de l'échantillonnage a été réalisée en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC). Des essais en conditions maîtrisées, faisant varier les facteurs tels que le type d'asservissement des échantillonneurs (temps, débit), le volume unitaire prélevé (80, 120 et 160 ml) ainsi que le type d'échantillonneur, ont été conduits sur le banc d'essais de l'AERMC du 11 au 26 août 2020 avec leurs équipements (débitmètres pour l'asservissement au débit, échantillonneurs). L'intérêt du banc d'essais était de pouvoir tester plusieurs échantillonneurs en parallèle et de pouvoir simuler un échantillonnage en ayant la possibilité de faire varier à la fois les concentrations en certains polluants (sels et/ou matières en suspension) et le débit de manière cyclique. Trois simulations (S1, S2 et S3) de variation de débit de circulation de l'effluent dans le banc d'essai ont été programmées. A chaque simulation, des ajouts en sels et en matières en suspension ont été effectués à différents pas de temps et de façons ponctuelle ou continue. Les caractéristiques de l'effluent, ont été suivies en parallèle à l'aide de sondes multiparamètres (pH, conductivité, turbidité, nitrates). Six échantillonneurs avec un programme d'échantillonnage différent (volume unitaire, type de préleveur, mode d'asservissement différent) ont été testés lors de chaque simulation.

L'écart de justesse pour les concentrations mesurées (sels, matières en suspension), qui permettait de vérifier que les échantillonnages mis en œuvre étaient représentatifs de l'effluent a été calculé pour chaque essai. Il a été comparé d'une part, à la dispersion entre les concentrations mesurées dans les volumes collectés par les 6 échantillonneurs, et d'autre part à l'incertitude de mesure de la sonde multiparamètres et à l'incertitude analytique associée aux concentrations des paramètres mesurés.

Pour les sels dissous (conductivité et nitrates) et pour les différents types d'ajouts, l'étude en conditions maîtrisées a montré que ni le volume unitaire retenu pour les 6 échantillonneurs (80 ml/120 ml/160 ml), ni le type d'échantillonneur (pompe à vide PAV /pompe péristaltique PP), ni le type de programmation (asservissement au temps ou au débit) n'avaient d'impact sur les teneurs en sels dissous dans le volume final collecté.

L'écart de justesse et le coefficient de variation étaient du même ordre de grandeur, voire plus faibles que i) les incertitudes-types analytiques de mesure ($k=1$) pour la conductivité (entre 0.5 à 1.3%) et les nitrates (entre 2.5 et 5%) et ii) les incertitudes-types de la sonde multiparamètres utilisée pour la détermination des concentrations de référence pour la conductivité (1.1%) et les nitrates (2.5%).

Pour les matières en suspension (turbidité), les essais ont été biaisés du fait de la présence importante de bulles d'air sur le capteur de turbidité de la sonde multiparamètres et du régime hydraulique du banc conduisant pour les débits supérieurs à 20 m³/h à une surestimation des valeurs de turbidité. Toutefois, ni le volume unitaire, ni le type d'échantillonneur (PAV/PP), ni l'asservissement (débit / temps) n'ont permis d'expliquer les différences observées sur les mesures de turbidités dans les volumes collectés par les échantillonneurs.

La deuxième partie de l'étude a consisté à estimer les incertitudes de mesures incluant l'étape d'échantillonnage en s'appuyant sur le guide Eurachem¹. Quatre organismes de prélèvements volontaires ont participé à cette étude sur 2020-2022. Ils sont intervenus sur des effluents de stations d'épuration de typologies variées et de capacité de traitement allant de < 2500 équivalents habitant (EH) à > 200 000 EH. Ils ont réalisé systématiquement un double échantillonnage sur les eaux de sortie et/ou les eaux d'entrée. Les échantillons ont été analysés d'une part par un unique laboratoire (LABO A) pour tous les organismes de prélèvement, et d'autre part par le laboratoire de chaque organisme de prélèvement. Les échantillonnages ont été menés en conditions de routine selon les dispositions émises dans le fascicule de documentation FD T90-523-2.

L'étude a montré que quelle que soit la matrice (eau de sortie ou eau d'entrée) :

- Les incertitudes de mesure élargies étaient relativement faibles (< 10%) pour les chlorures, l'azote Kjeldahl et le phosphore total et étaient nettement inférieures aux incertitudes analytiques déclarées par les laboratoires, ce qui semble montrer que les incertitudes analytiques déclarées par les laboratoires sont surestimées et mériteraient d'être affinées, et différenciées en fonction du niveau de concentration ;
- Les incertitudes de mesure élargies étaient comprises entre 10% et 20% pour les paramètres : COT, DCO (pour toutes les matrices) et nitrites (pour les eaux de sortie) ;
- Les incertitudes de mesure élargies étaient plus importantes (> 25%) pour les paramètres MES et les nitrates (nitrates mesurés que dans les eaux de sortie) ;
- La contribution au budget incertitude provient majoritairement de l'analyse (> 50%) pour les paramètres suivants : chlorures, DBO, DCO, NKJ, COT, NO₃ et NH₄) ;
- La contribution au budget incertitude provient majoritairement de l'étape échantillonnage (> 50%) pour les paramètres suivants : MES (contribution à hauteur de 65%), NO₂ (61% pour les eaux de sortie) et phosphore total (54% pour les eaux d'entrée et 100% pour les eaux de sortie).

¹ EURACHEM/CITAC Guide (2019) - Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. Second Edition 2019.

L'incertitude de mesure a également pu être évaluée pour chaque organisme, chacun ayant réalisé entre 7 et 9 échantillonnages en entrée ou en sortie de station d'épuration, ce qui a permis de disposer de suffisamment de données pour estimer les incertitudes de mesure selon l'approche statistique retenue. De plus, les échantillons pour lesquels l'analyse a été réalisée par deux laboratoires ont également fait l'objet d'une évaluation de l'incertitude de mesure, l'idée étant d'identifier un potentiel effet laboratoire.

Les incertitudes de mesure élargies évaluées par organisme participant et par laboratoire ont montré une dispersion suffisamment faible pour les paramètres phosphore total, azote Kjeldahl sur les eaux d'entrée, et pour les paramètres azote Kjeldahl, phosphore total, chlorures et ammonium sur les eaux de sortie, pour considérer que l'estimation des incertitudes de mesure associées à ces paramètres était robuste et pouvait être extrapolée au niveau national.

Il en ressort également que les incertitudes de mesure élargies estimées sont dépendantes du laboratoire d'analyses impliqué et peuvent considérablement varier et parfois être 4 fois plus importantes d'un laboratoire à un autre.

Mots clés (thématique et géographique) : double échantillonnage, incertitude de mesure, contribution de l'échantillonnage, facteurs influents, eaux usées.

ABSTRACT

One of the main objectives of environmental measures is to enable the preservation and restoration of water bodies by comparing the results with regulatory thresholds. This comparison requires knowledge of the uncertainty associated with the measurements to judge whether the threshold is exceeded. The two main contributions to measurement uncertainty are the uncertainty resulting from sampling and that resulting from analysis. While analytical uncertainties tend to be estimated and reported for all matrices, as they have been documented since the 2000s, those related to sampling are poorly known and often neither described nor estimated.

A few studies have been carried out on the influencing factors and the assessment of uncertainties in wastewater sampling. In order to complete this work, AQUAREF conducted a study for 2020-2022 with the involvement of several samplers from different organizations based on AQUAREF technical specifications. The objectives of this study were to identify the factors that may affect sampling for wastewater and to estimate the uncertainties related to sampling and analysis of urban and industrial wastewater (influent and effluent).

The identification of the factors affecting sampling was carried out in partnership with the Rhône Méditerranée Corse Water Agency (AERMC). Tests under controlled conditions, with different the type of sampling (time or flow proportional sampling), the set sample volume (80, 120 and 160 ml) as well as the type of automatic sampler (Vacuum pump or peristaltic pump), were carried out on the AERMC test bench in 2020 using their equipment (flowmeters, autosamplers). The advantage of the test bench was to be able to install several samplers in parallel and to be able to simulate inputs by varying the concentrations of macropollutant (salts and/or suspended solids) while varying the flow rate in a cyclic mode. Three simulations (S1, S2 and S3) with different patterns in flow rate have been tested. During each simulation, additions of salts and suspended solids were carried out at different time and in different ways (punctual versus continuous). Monitoring of the physico-chemical parameters of the effluent was carried out continuously using multiparameter probes (pH, conductivity, turbidity, nitrates). For each test, 6 autosamplers with different sampling programs (set volume, type of sampler, different sampling mode) collected simultaneously the effluent.

The bias of the concentrations measured (salts, suspended solids) was calculated for each test. The bias allows us to verify that the sampling carried out was representative of the effluent. The bias was compared on the one hand to the dispersion between the concentrations measured in the volumes collected by the 6 autosamplers and on the other hand to the measurement uncertainty associated with the concentrations of the parameters measured.

For the dissolved salts (conductivity and nitrates), the results under controlled conditions showed that neither the set sample volume selected for the 6 autosamplers (80 ml/120 ml/160 ml) nor the type of autosampler (vacuum pump PAV versus peristaltic pump PP), nor the type of programming (time or flow proportional) had any impact on the dissolved salt content in the collected volume. The bias and the variation coefficient (dispersion) were of the same order of magnitude, or even lower than i) the standard analytical measurement uncertainties ($k=1$) for conductivity (between 0.5% and 1.3%) and nitrates (between 2.5% and 5%) and ii) the standard uncertainties of the multiparameter probe used to determine the reference concentrations for conductivity (1.1%) and nitrates (2.5%).

For suspended solids (turbidity), the tests were biased due to the significant presence of air bubbles on the turbidity sensor of the multiparameter probe and the hydraulic regime of the test bench for flow rates greater than 20 m³/h, leading to an overestimation of turbidity values. However, neither the set sample volume, nor the type of sampler (PAV/PP), nor the mode of sampling (flow rate / time proportional) made it possible to explain the differences observed on the turbidity measurements in the volumes collected.

The second part of the study dealt with the estimation of the measurement uncertainty including sampling contribution based on the guidance Eurachem². Four voluntary sampling organizations participated in this study in 2020-2022. They collected samples from influent or effluents of wastewater treatment plants of various types and with a treatment capacity ranging from < 2,500 population equivalent (PE) to > 200,000 PE. They systematically carried out a duplicate sampling. All samples were analyzed both by a single laboratory (LABO A) and by their sub-contracting laboratory. Sampling was carried out under routine conditions according to the standard FD T90-523-2.

The study showed that whatever the matrix (influent / effluent):

- The expanded measurement uncertainties were relatively low (< 10%) for the following parameters: chlorides, Kjeldahl nitrogen, total phosphorus. Moreover, they were clearly lower than the analytical uncertainties declared by the laboratory LABO A;
- The expanded measurement uncertainties were comprised between 10% and 20% for the parameters: TOC, DCO (for all the matrices) and nitrites (for the effluent);
- The expanded measurement uncertainties were more important (>25%) for the suspended solids and the nitrates;
- The contribution to the uncertainty budget comes mainly from analyse (>50%) for chlorides, biological oxygen demand, chemical oxygen demand, kjeldahl nitrogen, total organic carbon, nitrates and ammonium;
- The contribution to the uncertainty budget comes mainly from sampling (>50%) for suspended solids (contribution at 65%), nitrites (61% for effluent water) et phosphore total (54% for influent water and 100% for the effluent water).

An assessment of the measurement uncertainty was also carried out for each organization as they had sampled in between 7 and 9 of influents or effluent of wastewater treatment plant, considering when available data from LABO A and from their subcontracting laboratory, the idea being to identify any laboratory effect. The dispersion of the expanded measurement uncertainties by participating organizations and by laboratory showed that the estimation of the measurement uncertainty was robust enough for parameters such as total phosphorus, Kjeldahl nitrogen in influents and for the parameters Kjeldahl nitrogen, total phosphorus, chlorides, and ammonium in effluents and could probably be extrapolated to the national level.

It also shows that the expanded measurement uncertainties were somehow dependent on the analysis laboratory involved: the estimated expanded measurement uncertainties could vary considerably and sometimes be 4 times greater from one laboratory to another.

Key words (thematic and geographical area): duplicate sampling, measurement uncertainty, sampling contribution, factors affecting sampling, wastewater

² EURACHEM/CITAC Guide (2019) - Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. Second Edition 2019.

1. INTRODUCTION

1.1 CONTEXTE

L'un des principaux objectifs des mesures environnementales est de permettre la préservation et la restauration de l'état des eaux en comparant les résultats à des seuils réglementaires. Cette comparaison requiert la connaissance de l'incertitude associée aux mesures pour juger du dépassement du seuil (Eurachem,2019). Les deux contributions principales à l'incertitude de mesure sont l'incertitude résultant de l'échantillonnage et celle issue de l'analyse. Si les incertitudes analytiques en général tendent à être estimées et renseignées pour toutes les matrices, car documentées depuis les années 2000, celles liées à l'échantillonnage sont mal connues et souvent non décrites ni estimées.

Pour répondre à ce manque de connaissance sur les incertitudes liées à l'échantillonnage des eaux superficielles, souterraines et des sédiments, des travaux ont été engagés dans le cadre d'AQUAREF dès 2008 (par exemple : Ghestem, 2008 ; Ghestem et Lachenal, 2008 ; Ghestem, 2009a ; Schiavone et al., 2011 ; Guigues et al, 2011, Guigues et Lepot, 2016 et 2018).

Quant à la matrice « eaux résiduaires », quelques études ont déjà été réalisées par le passé sur les facteurs influents et l'évaluation des incertitudes sur l'échantillonnage des eaux résiduaires :

- Incertitudes liées aux appareils d'échantillonnage automatique (AQUAREF - Lachenal, 2012). Ce rapport présente les résultats des tests expérimentaux menés sur les échantillonneurs automatiques des participants lors de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure de micropolluants. Les paramètres évalués étaient : le diamètre interne du tuyau d'aspiration, la température de l'échantillonneur, le biais et la répétabilité sur le volume unitaire et la vitesse d'aspiration. Les résultats obtenus confirment l'importance de certains facteurs tels que « vitesse d'aspiration » et « volume unitaire » dans l'incertitude. Ce rapport formule également quelques recommandations pour le mode opératoire des contrôles métrologiques sur la « vitesse d'aspiration » et le « volume unitaire ».
- Performances des appareils d'échantillonnage automatique au regard de la norme NF EN 16479 (AQUAREF - Ferret et al, 2016). Ce rapport présente les résultats des tests expérimentaux menés sur les deux types d'échantillonneurs (pompe péristaltique et pompe à vide). Les tests appliqués issus de la norme NF EN 16459, ont été conduits en conditions maîtrisées (laboratoire) et en conditions réelles (sur site). Les paramètres évalués étaient : la vitesse d'aspiration, le volume unitaire, l'effet de la température sur le volume unitaire ... Le rapport met en évidence que : i) la performance des préleveurs est impactée par la température ambiante et par le volume unitaire, ii) les échantillonneurs de même modèle, de la même série peuvent présenter des performances non équivalentes, d'où la nécessité d'évaluer chaque échantillonneur individuellement afin de connaître ses performances réelles.

- Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines (AERMC, INSA, 2010). Cinq stratégies d'échantillonnage, pouvant être mises en œuvre par les professionnels de la mesure, ont été testées sur une vingtaine de sites de rejets. Cette étude met en évidence que la stratégie d'échantillonnage visant à réaliser un échantillonnage asservi au volume rejeté écoulé (donc au débit) reste la pratique offrant les meilleures garanties d'exactitude (notamment du fait d'une meilleure représentativité), quelle que soit la configuration de rejet rencontré.
- Identification des facteurs influents sur l'échantillonnage en conditions maîtrisées (AERMC, 2017). L'étude consistait à réaliser des opérations d'échantillonnage en double dans des conditions maîtrisées (c'est-à-dire réalisés sur un banc test de mesure). Plusieurs facteurs ont été évalués : opérateur, type d'échantillonneur, fréquence de prélèvement, volume unitaire, stratégie d'échantillonnage (asservissement au débit ou au temps). Elle met en évidence que la stratégie d'échantillonnage est un facteur qui influe sur le résultat.

Une étude a été conduite sur 2020-2022 avec l'implication de plusieurs partenaires sur la base du cahier des charges (Lepot et al, 2019).

1.2 OBJECTIFS DE L'ETUDE

Les objectifs de cette étude étaient :

- 1) D'identifier les facteurs influents de l'échantillonnage pour les eaux résiduaires
- 2) D'estimer les incertitudes liées à toute la chaîne de mesure, incluant l'échantillonnage.

En amont, afin d'identifier des facteurs influents de l'échantillonnage, AQUAREF a réalisé des essais sur le banc d'essais de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Quant à l'estimation de la contribution des incertitudes liées à l'échantillonnage et à l'analyse, plusieurs organismes de prélèvements sont intervenus sur des sites différents.

L'identification des paramètres de l'échantillonnage contribuant de façon significative à l'incertitude doit permettre d'émettre des recommandations auprès des prestataires, afin d'améliorer les pratiques d'échantillonnage et diminuer l'incertitude de mesure. Ces travaux alimenteront la normalisation et les guides AQUAREF relatifs à l'échantillonnage des eaux résiduaires.

2. EVALUATION DE L'IMPACT DES FACTEURS INFLUENTS

Les facteurs influents qui ont été évalués dans le cadre de cette étude sont :

- le type d'asservissement (débit ou temps) ;
- le volume unitaire ;
- le nombre d'échantillons unitaires prélevés ;
- le type d'échantillonneur (pompe péristaltique (PP) et pompe à vide (PAV)).

Ce choix a été basé sur les résultats d'études antérieures présentés dans le cahier des charges (Lepot et al, 2019).

2.1 BANC D'ESSAI

Les essais ont été réalisés en conditions maîtrisées. Ils ont été conduits sur le banc d'essai de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (Figure 1), banc d'essai mis à disposition d'AQUAREF pour la durée de l'étude.

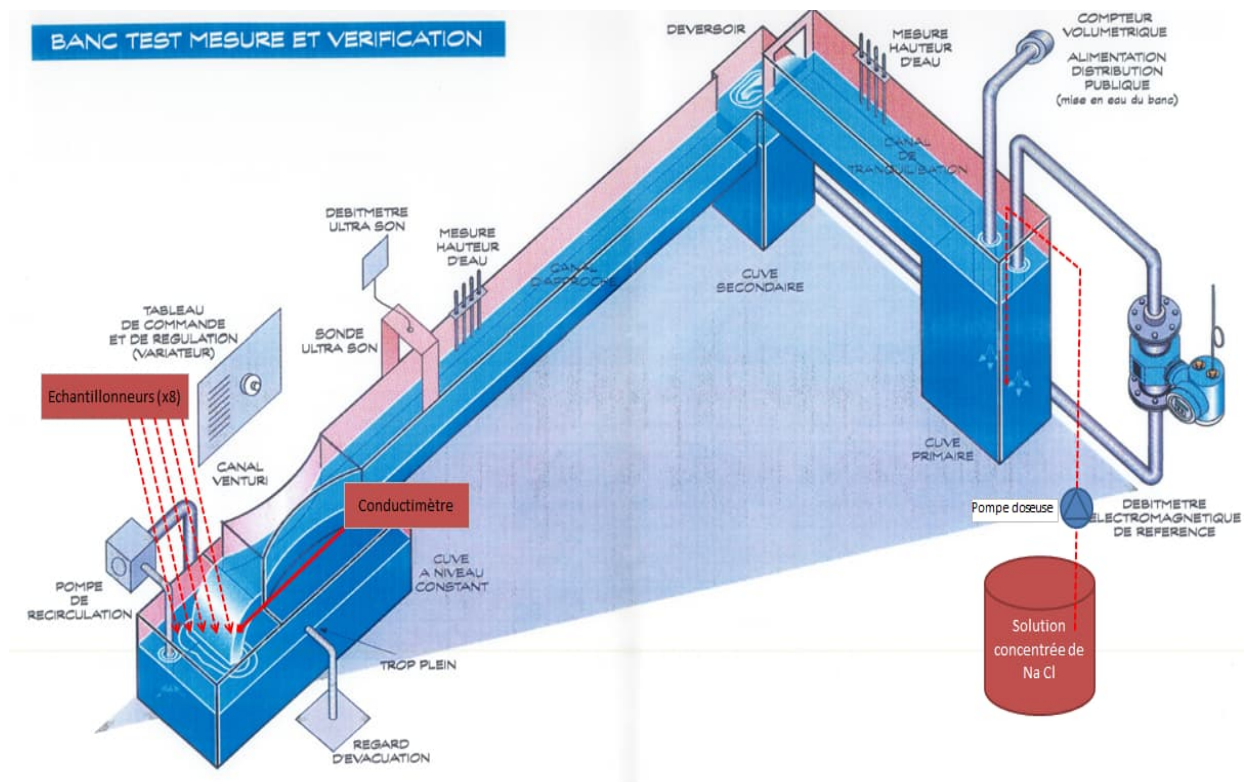


Figure 1 : Banc d'essai de mesure et de vérification des performances des échantillonneurs et des débitmètres - Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

Les avantages et les limites du banc d'essai sont présentés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Avantages et limites du banc d'essai de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

Avantages	Limites
<ul style="list-style-type: none"> - Installation de plusieurs échantillonneurs en parallèle (jusqu'à 6) - Simulation d'un échantillonnage 24 heures avec la possibilité de faire varier : <ul style="list-style-type: none"> o la concentration en paramètres (sels et/ou matières en suspension) ; o le débit (existence de plusieurs programmes de variation de débit). - Plusieurs débitmètres installés à demeure pouvant être utilisés pour l'asservissement des préleveurs - Mise à disposition d'échantillonneurs automatiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Simulation de débit par cycle de 48 minutes maximum avec 4 niveaux différents programmables - Augmentation progressive de la température de l'eau dû à l'échauffement des pompes

2.2 MATERIEL

Les différents types de mesure/matériels mis en œuvre pour l'étude ont été les suivants :

• Echantillonneurs automatiques et débitmètres :

Les échantillonneurs automatiques et les débitmètres ont été fournis par l'AERMC. Les modèles retenus étaient des appareils couramment employés par les organismes de prélèvement lors des campagnes d'échantillonnage pour la surveillance des eaux résiduaires. Au total, 12 échantillonneurs et 3 débitmètres ont été mis à la disposition d'AQUAREF :

- 5 préleveurs à pompe à vide (PAV) de marque Liqui-Box A2 - Endress Hauser,
- 1 préleveur à pompe à vide (PAV) de marque Bühler - Hach
- 1 préleveur à pompe péristaltique (PP) de marque ISCO Glacier
- 1 préleveur à pompe péristaltique (PP) de marque Sigma SD900 - Hach
- 1 préleveur à pompe péristaltique (PP) de marque AS950 - Hach
- 3 préleveurs à pompe péristaltique (PP) de marque ISCO 6700 P
- 1 débitmètre électromagnétique de marque Promag 33 - Endress Hauser
- 1 débitmètre électromagnétique de marque Promag W - Endress-hauser
- 1 débitmètre bulle à bulle 4230 de marque ISCO

• Dispositifs de mesures en continu :

Deux sondes multiparamètres (EXO2-YSI et DS5-Hydrolab), fournies par AQUAREF, ont été installées en vue de mesurer et d'enregistrer en continu la concentration en sels dissous (conductivité, nitrates) et en MES (turbidité) pendant les essais et ont donc été installées en amont et en aval des échantillonneurs.

Les mesures en continu ont permis de calculer les flux de sels et de matières en suspension (MES) pendant l'opération d'échantillonnage et de vérifier l'homogénéité des concentrations en sels et MES le long du banc d'essai pendant les simulations.

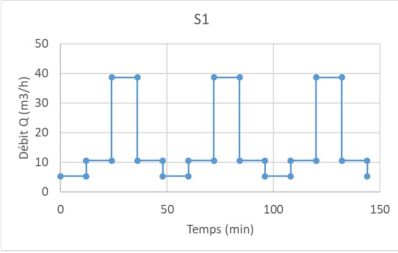
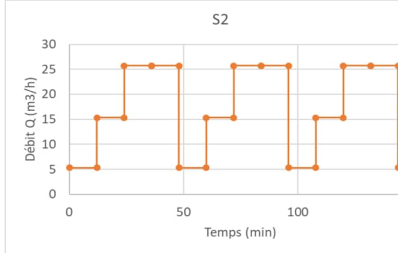
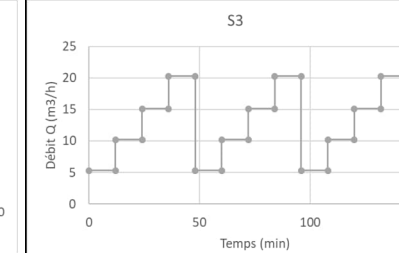
A l'issue de chaque essai, une mesure à l'aide de ces sondes a été réalisée dans le volume collecté de chaque échantillonneur.

2.3 PLAN D'EXPERIENCES

Le banc d'essai équipé d'une centrale de programmation a permis de faire varier le débit de circulation de l'effluent par cycle de 48 minutes avec des niveaux de débit allant de 5 à 38 m³/h maximum. Chaque cycle de 48 minutes a été répété sur l'ensemble de la simulation.

Trois simulations (S1, S2, S3) de variation de débit de circulation de l'effluent dans le banc d'essai ont été programmées (Tableau 2).

Tableau 2 : Plan d'expériences réalisé pour évaluer l'impact des facteurs influents (type à l'aide de simulations de rejet d'effluent (débit et concentration variables))

Contrôle Métrologique initial	Echantillonneurs - Volume unitaire - Vitesse		
Simulations	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3
			
	Asservissement Débit	Asservissement Débit	Asservissement Débit
	Essai 1 - 6 PAV 2 PAV : volume unitaire 80 ml 2 PAV : volume unitaire 120 ml 2 PAV : volume unitaire 160 ml	Essai 2 - 6 PAV 2 PAV : volume unitaire 80 ml 2 PAV : volume unitaire 120 ml 2 PAV : volume unitaire 160 ml	Essai 3 - 6 PAV 2 PAV : volume unitaire 80 ml 2 PAV : volume unitaire 120 ml 2 PAV : volume unitaire 160 ml
	Essai 4 - 6 PP 2 PP : volume unitaire 80 ml 2 PP : volume unitaire 120 ml 2 PP : volume unitaire 160 ml	Essai 5 - 6 PP 2 PP : volume unitaire 80 ml 2 PP : volume unitaire 120 ml 2 PP : volume unitaire 160 ml	Essai 6 - 6 PP 2 PP : volume unitaire 80 ml 2 PP : volume unitaire 120 ml 2 PP : volume unitaire 160 ml
			Asservissement temps/débit
			Essai 7 - 4 PAV et 2 PP 1 PAV : volume unitaire 80 ml 2 PAV : volume unitaire 120 ml 1 PAV : volume unitaire 160ml 2 PP : volume unitaire 120 ml
Contrôle Métrologique final	Echantillonneurs - Volume unitaire - Vitesse		

A chaque simulation, du chlorure de sodium (NaCl), du nitrate de potassium (KNO₃) et des matières en suspension ont été ajoutés. Les matières en suspension proviennent de la rivière Oise, elles ont été prélevées à Verneuil en Halatte en 2015. Elles ont été séchées et tamisées à 2 mm. Le diamètre médium est d'environ 50 µm.

Le plan d'expériences mis en œuvre était le suivant (Tableau 2 ci-dessus) :

- Un contrôle métrologique a été réalisé au début et à la fin des essais pour l'ensemble des échantillonneurs utilisés dans cette étude (6 échantillonneurs PAV et 6 échantillonneurs PP). Les critères « volume unitaire » et « vitesse d'aspiration » ont été contrôlés en s'appuyant sur la norme FD T 90-523-2 afin de s'assurer de la conformité des échantillonneurs ;
- Au cours des essais 1 à 3, 6 échantillonneurs de type PAV ont respectivement été testés en appliquant successivement les simulations S1, S2 et S3 avec des profils de débit cycliques différents et des niveaux de concentrations croissantes. La même configuration a été appliquée pour les essais 4 à 6 afin de tester 6 échantillonneurs de type PP ;
- L'essai 7, quant à lui, n'a porté que sur une seule simulation (S3) mais a mis en œuvre des types d'asservissement et des types d'échantillonneurs différents. Cet essai avait pour objectif de vérifier et conforter les premiers résultats réalisés par l'Agence de l'Eau RMC sur l'impact du type d'asservissement sur la représentativité de l'échantillonnage (AERMC, 2017).

Quelques illustrations d'installations lors des essais 1 et 2 sont présentées dans la **Figure 2**.



Figure 2 : Mise en œuvre des échantillonneurs PAV sur le banc d'essai de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse

2.4 TRAITEMENT DES DONNEES

L'écart de justesse pour les concentrations mesurées, qui permet de vérifier que les échantillonnages mis en œuvre sont représentatifs de l'effluent, a été calculé pour chaque essai comme indiqué ci-dessous.

$$\text{Ecart de justesse} = (C_{\text{moyen}} - C_{\text{Réf}}) / C_{\text{Réf}}$$

Où :

$$C_{\text{Réf}} = \text{Flux}_{\text{moyen}} / \text{Débit}_{\text{moyen}}$$

$$\text{Flux}_{\text{moyen}} = \overline{(\text{Concentration}_{\text{instantanée}} \times \text{Débit}_{\text{instantané}})}$$

Avec :

- C_{moyen} : moyenne des concentrations mesurées dans les volumes collectés par les 6 échantillonneurs au cours d'un essai
- Débit moyen : Débit calculé sur la base de la programmation du banc d'essai
- Concentration instantanée : concentration du paramètre mesuré par la sonde EXO prise comme référence (sonde AQUAREF, cf. 2.2)
- Débit instantané : débit instantané mesuré à l'aide du débitmètre associé au banc

L'écart de justesse est comparé d'une part, à la dispersion entre les concentrations mesurées dans les volumes collectés par les 6 échantillonneurs et d'autre part à l'incertitude de mesure associée aux concentrations des paramètres mesurés.

2.5 RESULTATS

2.5.1 Caractéristiques des essais

Les essais se sont déroulés du 11 août au 26 août 2020.

Les caractéristiques des essais pour les différentes simulations (S1, S2 et S3) sont détaillées dans le Tableau 3. Les informations concernant la durée de la simulation, le volume d'effluent écoulé, les conditions évaluées (asservissement, volume unitaire et type d'échantillonneur) et le débit moyen calculé lors de chaque essai sont précisées. L'essai 1 a permis de s'assurer qu'un volume collecté suffisant pouvait être obtenu après 8 heures d'échantillonnage, optimisant ainsi la planification des essais suivants.

Tableau 3 : Caractéristiques des simulations (durée, volume écoulé, débit moyen sur la période) et type et nombre d'échantillonneurs mis en œuvre avec la nature de l'asservissement

Simulation	Essai	Durée	Volume écoulé (débitmètre électromagnétique du banc)	Type d'Asservissement	Type Nombre d'échantillonneurs	Volume unitaire	Nombre prélèvement unitaire/heure	Débit moyen calculé sur l'essai
		hh : mm	m3			ml	nbre	m3
S1	Essai 1	19:20	312	Débit	6 PAV	80/120/1 60	7/4,7/3,4	15,83
S1	Essai 4	08:00	124,8	Débit	6 PP	80/120/1 60	6,7/4,3/3,2	15,49
S2	Essai 2	07:20	128,75	Débit	6 PAV	80/120/1 60	12,5/8/6	18,1
S2	Essai 5	07:55	139	Débit	6 PP	80/120/1 60	12,5/8/6	17,85
S3	Essai 3	07:37	95,19	Débit	6 PAV	80/120/1 60	12,5/8/6	12,26
S3	Essai 6	06:20	80,7	Débit	6 PP	80/120/1 60	12,5/8/6	12,67
S3	Essai 7	07:35	85,28	Débit/temps	2PP,4 PAV	80/120/1 60	12,5/8/6	12,29

Les contrôles métrologiques mis en œuvre sur les 6 échantillonneurs PP et 6 échantillonneurs PAV sont conformes pour le volume unitaire et la vitesse. Le détail des résultats est présenté en annexe 1.

2.5.2 Conductivité et Nitrates

Deux dopages en NaCl et en KNO₃ ont été réalisés lors de chaque simulation à l'aide de solutions mères à 200g/l et de 100g NO₃/l respectivement. Les solutions sont ajoutées en une ou plusieurs fois, comme détaillé dans le Tableau 4. Les profils des ajouts de sels (NaCl, KNO₃) et de débit sont illustrés pour chaque simulation (S1, S2 et S3) et pour un type d'échantillonneur (PP ou PAV) (3).

Les résultats obtenus concernant l'écart de justesse ainsi que les statistiques sur les 6 volumes collectés par essai sont présentés dans le Tableau 5 pour la conductivité et dans le Tableau 6 pour les nitrates.

Tableau 4 : Périodicité, quantité, nombre et horaire des ajouts de sels (NaCl et KNO₃) lors de chaque simulation

		NaCl (200g/L) et KNO ₃ (100 g NO ₃ /L)					
Essai	Simulation	Ajout 1			Ajout 2		
		Date /Heure	Quantité	Type	Date /Heure	Quantité	Type
1	S1	12/08/2020 14h40	500 ml (NaCl)	1 fois	12/08/2020 16h35	500 ml (NaCl)	1 fois
		12/08/2020 15h35	100 ml (KNO ₃)	1 fois	12/08/2020 17h45	100 ml (KNO ₃)	1 fois
4	S1	18/08/2020 10h10 - 10h50	400 ml (NaCl) + 100 ml (KNO ₃)	50 ml toutes les 5 minutes	18/08/2020 13h05-14h35	400 ml (NaCl) + 100 ml (KNO ₃)	50 ml toutes les 10 minutes
2	S2	13/08/2020 11h50	400 ml (NaCl) + 150 ml (KNO ₃)	1 fois	13/08/2020 14h55	400 ml (NaCl) + 150 ml (KNO ₃)	1 fois
5	S2	19/08/2020 9h50- 10h40	400 ml (NaCl) + 150 ml (KNO ₃)	50 ml toutes les 5 minutes	19/08/2020 13h10-14h50	400 ml (NaCl) + 150 ml (KNO ₃)	50 ml toutes les 10 minutes
3	S3	14/08/2020 10h30	400 ml (NaCl) + 200 ml (KNO ₃)	1 fois	14/08/2020 13h00	420 ml (NaCl) +200 ml (KNO ₃)	1 fois
6	S3	20/08/2020 10h00-11h30	400 ml (NaCl) + 200 ml (KNO ₃)	100 ml toutes les 10 minutes (4 fois) et 50 ml toutes les 15 minutes (4 fois)	20/08/2020 13h05-14h00	400 ml (NaCl) + 200 ml (KNO ₃)	100 ml toutes les 5 minutes (4 fois) et 50 ml toutes les 10 minutes (4 fois)
7	S3	26/08/2020 9h40-11h10	400 ml (NaCl) + 135 ml (KNO ₃)	90 ml toutes les 10 minutes (4 fois) et 45 ml toutes les 15 minutes (4 fois)	26/08/2020 13h05-13h50	350 ml (NaCl) + 140 ml (KNO ₃)	90 ml toutes les 5 minutes (4 fois) et 45 ml toutes les 10 minutes (3 fois)

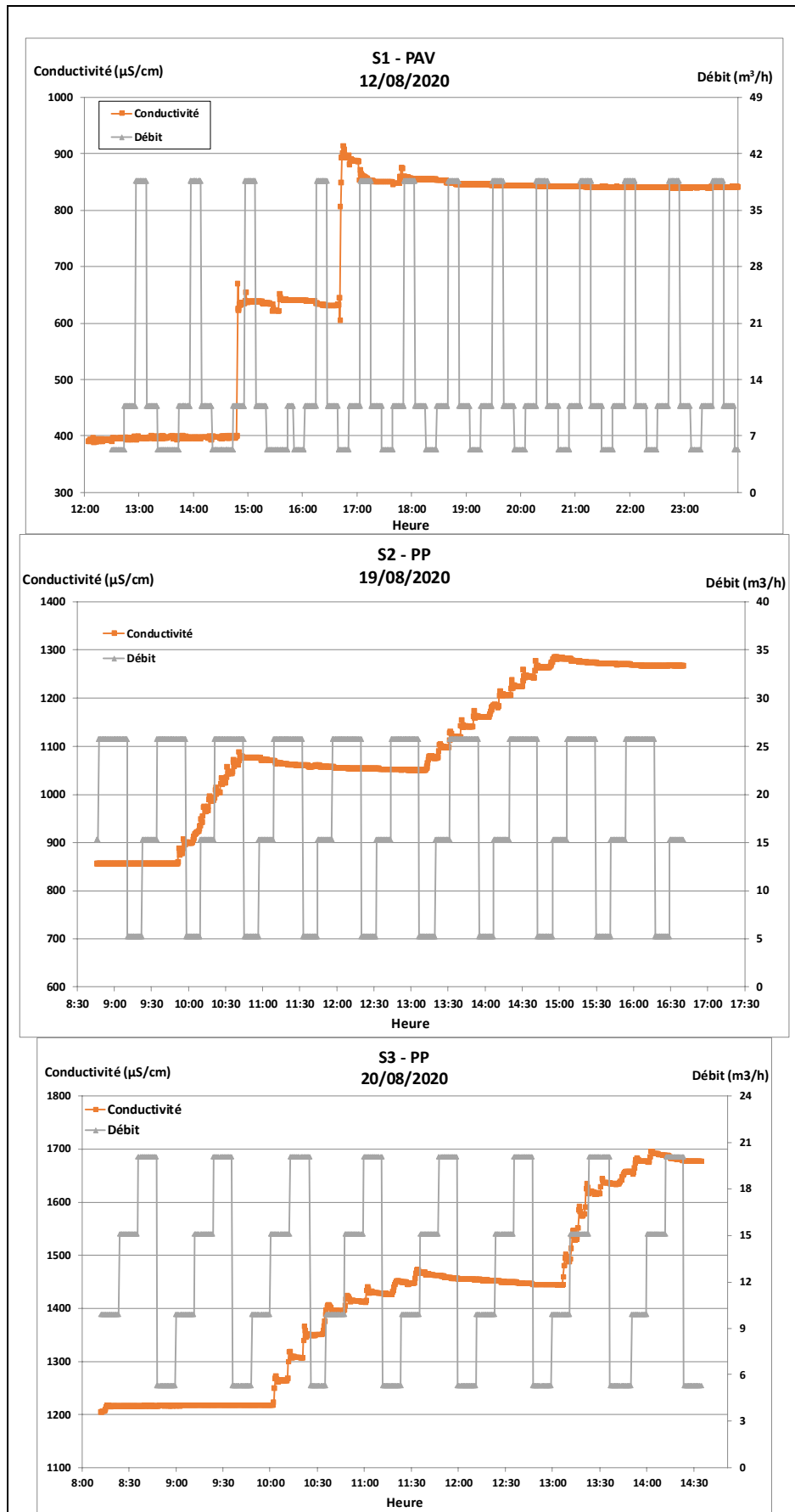


Figure 3 : Profils des débits (en gris) et de la conductivité (en orange) montrant l'allure des différents ajouts réalisés pour les essais 1, 5 et 6.

Tableau 5 : Synthèse des résultats pour la conductivité

Essai	Simulation - Essai	C _{Réf} pour la conductivité	Moyenne des valeurs de conductivités des 6 volumes collectés	Coefficient de variation des valeurs de conductivités des 6 volumes collectés	Valeur de Conductivité minimum des 6 volumes collectés	Valeur de Conductivité maximum des 6 volumes collectés	Ecart de justesse calculé (représentativité de l'échantillonnage)
		µS/cm	µS/cm	%	µS/cm	µS/cm	%
1	S1 - Essai 1	781	779	0,1	777	780	0,2
4	S1 - Essai 4	724	731	0,9	725	744	0,9
2	S2 - Essai 2	1032	1036	0,2	1032	1038	0,4
5	S2 - Essai 5	1091	1084	0,4	1080	1090	0,7
3	S3 - Essai 3	1391	1398	0,5	1392	1409	0,5
6	S3 - Essai 6	1413	1414	1,0	1389	1436	0,1
7	S3 - Essai 7	1396	1387	0,9	1373	1399	0,6

Tableau 6 : Synthèse des résultats pour les nitrates

Essai	Simulation - Essai	C _{Réf} pour les nitrates	Moyenne des concentrations en nitrates des 6 volumes collectés	Coefficient de variation des concentrations en nitrates des 6 volumes collectés	Concentration minimum en nitrates des 6 volumes collectés	Concentration maximum en nitrates 6 volumes collectés	Ecart de justesse calculé (représentativité de l'échantillonnage)
		mg N/L	mg N/L	%	mg N/L	mg N/L	%
1	S1 - Essai 1	6,34	6,19	2,52	5,97	6,37	2,4
4	S1 - Essai 4	6,96	6,96	3,96	6,57	7,22	0,0
2	S2 - Essai 2	11,5	11,6	2,26	11,2	11,9	0,8
5	S2 - Essai 5	13,7	13,3	5,36	12,0	13,9	2,6
3	S3 - Essai 3	20,8	20,3	2,05	19,9	20,8	2,4
6	S3 - Essai 6	21,6	21,6	0,61	21,4	22,7	0,1
7	S3 - Essai 7	22,7	22,8	2,12	22,0	23,2	0,6

Pour les sels dissous (conductivité et nitrates) et pour les différents types d'ajouts (voir le *Tableau 4* et la *Figure 3*), le coefficient de variation de la concentration des 6 volumes collectés par les 6 préleveurs est inférieur à 1% pour la conductivité et 6% pour les nitrates, démontrant que le volume unitaire retenu pour les 6 préleveurs (80ml/120ml/160ml), le type d'échantillonneur, le type de programmation (asservissement au temps ou au débit) n'ont pas d'impact sur les teneurs en sels dissous dans le volume final collecté.

L'écart de justesse (la représentativité de l'échantillonnage par rapport à la mesure en continu) est également très faible (inférieur à 1% pour la conductivité et 3% pour les nitrates) confirmant que le volume unitaire, le type d'échantillonneur et le type d'asservissement n'ont pas d'impact sur la représentativité de l'échantillonnage.

L'écart de justesse et le coefficient de variation sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles que i) les incertitudes-types analytiques de mesure ($k=1$) pour la conductivité (entre 0.5 à 1.3%) et les nitrates (entre 2.5 et 5%) et ii) les incertitudes-types ($k=1$) de la sonde multiparamètres utilisée pour la détermination des concentrations de référence pour la conductivité (1.1%) et les nitrates (2.5%).

2.5.3 Matières en suspension

Deux ajouts de matières en suspension ont été réalisés de manière ponctuelle pour chaque simulation à l'aide d'une solution mère à 50 g/L. Du fait de la sédimentation dans le banc, les particules ont été remises en suspension régulièrement par brassage manuel. Le *Tableau 7* précise les quantités et les périodes des ajouts lors des divers essais.

La valeur de référence ($C_{\text{Réf}}$) pour la turbidité pour l'essai 1 est biaisée du fait de la présence importante de bulles sur le capteur de turbidité de la sonde multiparamètres EXO2. Pour les autres essais, la sonde multiparamètres a été inclinée pour éviter ce phénomène.

Les variations de turbidité sont très impactées par le régime hydraulique du banc, notamment pour les simulations S1 et S2 qui présentent des paliers de débit supérieurs à 20 m³/h et/ou des amplitudes fortes entre 2 paliers de débit (*Figure 4*). En conséquence, les valeurs moyennes de turbidité de référence, sont largement surestimées pour ces 2 simulations (essai 1, 2, 4 et 5), rendant impossible l'évaluation de la justesse (*Tableau 8*).

Par contre, la simulation S3 se différencie par une augmentation progressive de débit, par palier de 5 m³/h, conduisant à une agitation moindre des particules. Les résultats d'écart de justesse sont donc exploitables uniquement pour S3.

Tableau 7 : Périodicité, quantité, nombre et horaire des ajouts de matières en suspension lors de chaque simulation

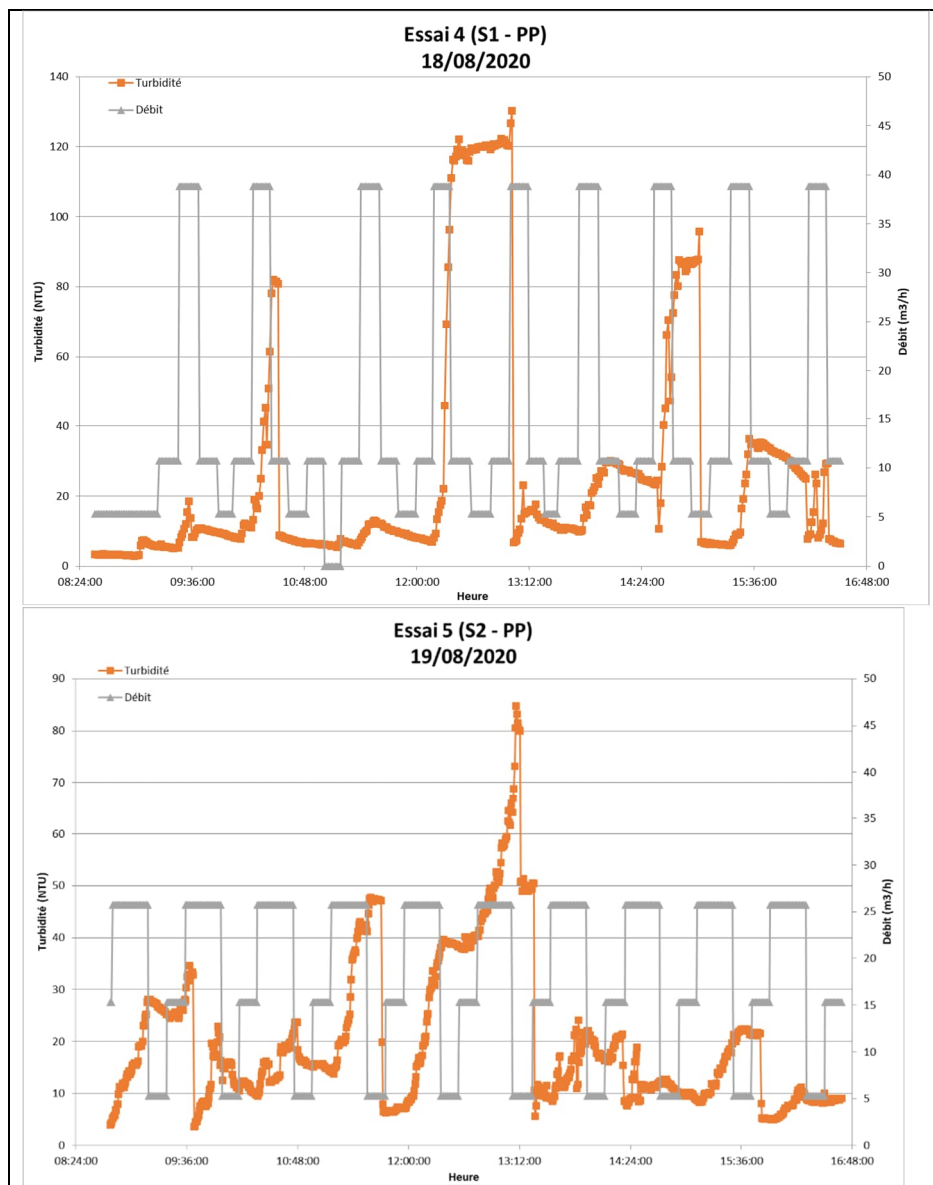
Essai	Simulation	Matières en suspension (50 g/L)					
		Ajout 1			Ajout 2		
		Heure	Quantité	Type	Heure	Quantité	Type
1	S1	15h35	400 ml (MES)	1 fois	17h45	400 ml (MES)	1 fois
4	S1	10h10	400 ml (MES)	1 fois	13h05	400 ml (MES)	1 fois
2	S2	11h50	600 ml (MES)	1 fois	14h55	550 ml (MES)	1 fois
5	S2	9h50	600 ml (MES)	1 fois	13h10	600 ml (MES)	1 fois
3	S3	10h30	750 ml (MES)	1 fois	13h00	750 ml (MES)	1 fois
6	S3	10h15	1100 ml (MES)	1 fois	13h10	600 ml (MES)	1 fois

Tableau 8 : Synthèse des résultats pour la turbidité

Simulation/Essai	$C_{Réf}$ pour la turbidité	Moyenne des valeurs en turbidité des 6 volumes collectés	Coefficient de variation des valeurs de turbidité des 6 volumes collectés	Valeur minimum en Turbidité des 6 volumes collectés	Valeur maximum en Turbidité des 6 volumes collectés	Ecart de justesse (représentativité de l'échantillonnage)	Ecart de justesse
	NTU	NTU	%	NTU	NTU	%	NTU
S1- Essai 1	-	1,7	21 / 14	1,3	2,3	Présence de bulles sur la sonde	
S1- Essai 4	26	6,3	23 / 26	4,2	8,2	Régime turbulent	
S2 - Essai 2	22	2,9	22 / 12	2,3	4,1	Régime turbulent	
S2 - Essai 5	19	5,5	5,7	5,1	5,9	Régime turbulent	
S3 - Essai 3	3,6	2,3	52 / 18	1,4	4,7	35	1.3
S3-Essai 6	6,9	8,5	32 / 9	6,6	13	22	1.6
S3- Essai 7	5,5	4,2	23	3,5	5,6	25	1.3

Des dispersions parfois importantes sont observées entre les mesures réalisées dans les 6 volumes collectés, de 6 à 52 % pour des turbidités moyennes faibles, inférieures à 10 NTU. De plus, les deux échantillonneurs (PAV ou PP) avec un volume unitaire de 80 ml, présentent des turbidités dans le volume collecté très souvent différentes. L'écart observé peut provenir du débitmètre servant à l'asservissement. En effet, le débitmètre bulle à bulle (ISCO) estime un volume passé systématiquement supérieur de l'ordre de 1 % et 2,6 % par rapport au débitmètre électromagnétique du banc. Ainsi, le coefficient de variation a été aussi calculé sans tenir compte de l'échantillonneur asservi au débitmètre bulle à bulle pour le volume unitaire de 80 ml. Il varie entre 6 et 26 % dans ce cas.

Ni le volume unitaire, ni le type d'échantillonneur, ni l'asservissement (débit / temps) ne permettent d'expliquer les différences observées sur les mesures de turbidités dans les volumes collectés.



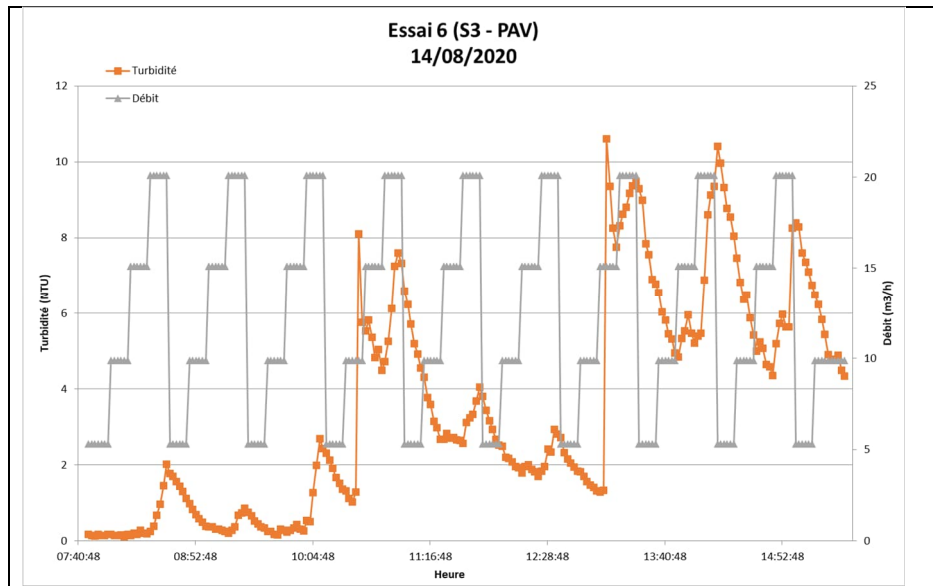


Figure 4 : Profils des débits (en gris) et de la turbidité (en orange) montrant la variation de la turbidité en fonction du débit hydraulique du banc pour les essais 4, 5 et 6.

3. ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE

L'objectif de cette validation initiale est d'estimer l'incertitude de mesure (en incluant l'étape d'échantillonnage) à l'échelle nationale.

3.1 EXIGENCES SUR LA QUALITE DES MESURES

L'objectif visé en termes d'incertitude élargie relative maximale ($k=2$) sur l'échantillonnage est de 15%. Ce critère est basé sur les exigences de performances normatives concernant l'échantillonnage (ISO 5667-10).

3.2 ANALYSE CRITIQUE DU PROCESSUS DE MESURE

Le processus de mesure (*Figure 5*) peut se décomposer en 3 étapes principales :

- l'échantillonnage ;
- le prétraitement, le conditionnement, la conservation et le transport des échantillons ;
- l'analyse (prétraitement, séparation si nécessaire, quantification).

A chaque étape, il est possible d'identifier les sources d'incertitudes potentielles.

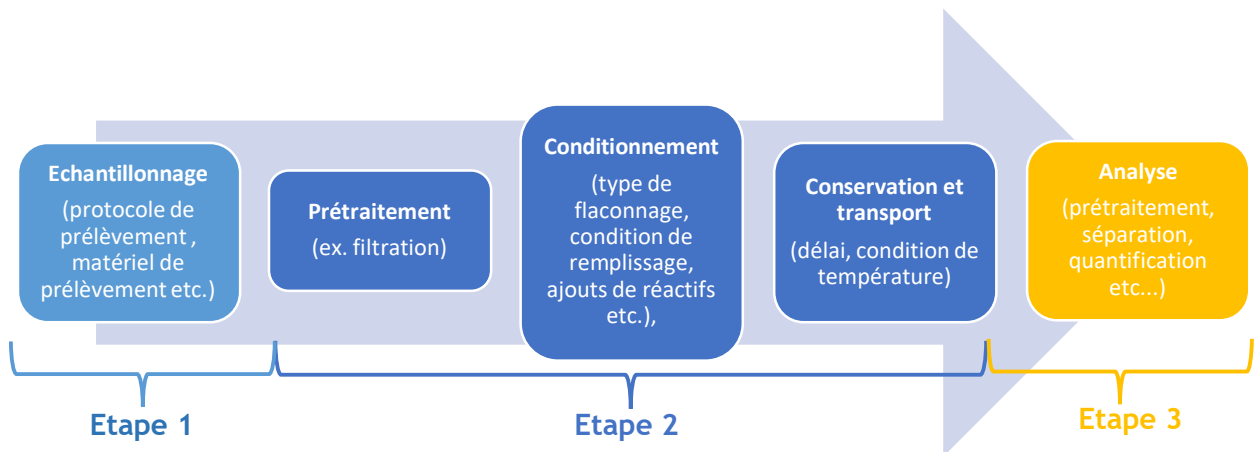


Figure 5 : Schéma du processus de mesure en 3 étapes depuis l'échantillonnage jusqu'à l'analyse

Des exemples de sources d'incertitudes potentielles pour les étapes 1 et 2 du processus de mesure sont :

- l'hétérogénéité du milieu et donc la représentativité du point de prélèvement ;
- l'environnement (température, pression, polluants dans l'air, pluie) ;
- la méthodologie d'échantillonnage (aléatoire, systématique, stratifié, proportionnel, nombre d'échantillons, volume d'échantillon etc.) ;
- la mise en œuvre du prélèvement (contamination par le matériel ou l'opérateur, dégradation des composés, prélèvement sélectif des phases (solide, liquide et gazeuse)) ;
- le prétraitement des échantillons (filtration, tamisage, etc.) ;
- la conservation (nature et remplissage des flacons, réactifs) et conditions de transport (température, obscurité, mélange, chocs, temps) ;
- l'homogénéité des échantillons (par rapport à la concentration des matières en suspension, par exemple) ;
- la qualification du personnel.

3.3 CONCEPTION DE L'ETUDE DE VALIDATION INITIALE

La conception de l'étude de validation initiale a consisté à préciser les éléments concernant :

- la méthodologie d'estimation des incertitudes de mesure ;
- les protocoles d'échantillonnage et d'analyse mis en œuvre ;
- les paramètres ciblés ;
- les stations d'épurations sélectionnées (nombre et localisation) ;
- les intervenants.

3.4 CHOIX DE LA METHODOLOGIE MISE EN ŒUVRE

L'approche empirique (Figure 6) est la plus couramment citée dans la littérature afin d'estimer la variabilité du milieu et l'incertitude de mesure (prélèvement et analyse) de milieux dynamiques. Cette approche a été retenue. Elle consiste à réaliser des « doubles échantillons » (Eurachem, 2019 ; Nordtest, 2020), ainsi que des « doubles analyses » comme décrit dans la Figure 6.

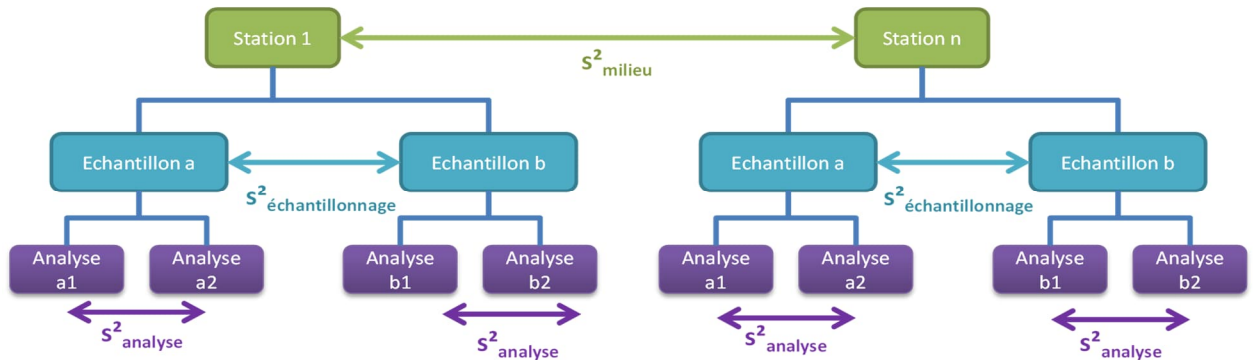


Figure 6 : Schéma de la méthode empirique des doubles échantillons et doubles analyses (s^2 représente la variance) d'après Eurachem (2007). Exemple pour la variabilité inter-stations.

Cette approche a été adoptée pour cette étude par les intervenants (Figure 77), ce qui a permis d'estimer les différentes sources d'incertitude dans leur ensemble.

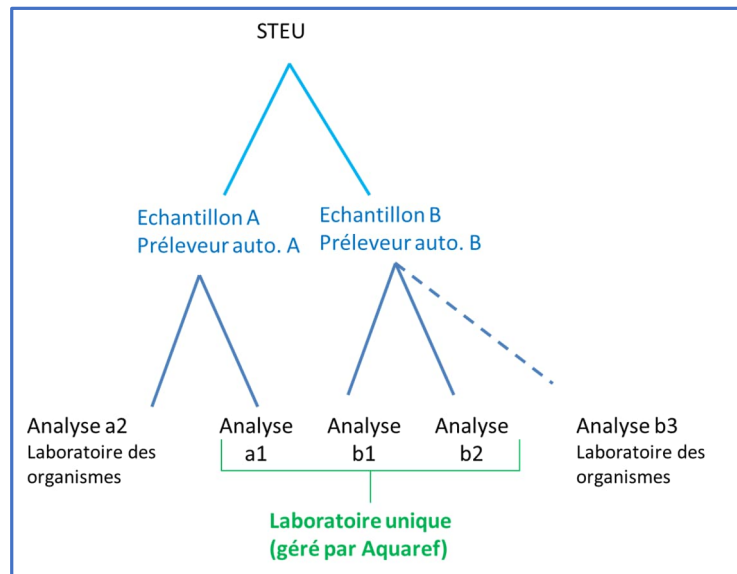


Figure 7 : Description du plan mis en œuvre par les organismes intervenants

3.5 QUELS PROTOCOLES ?

Les opérations d'échantillonnage d'eaux résiduares ont été réalisées conformément aux dispositions définies dans le fascicule de documentation FD T90-523-2 (2019).

Les protocoles de mise en œuvre des doubles échantillons indépendants ont suivi les recommandations du fascicule de documentation FD T90-524 (2015), avec la mise en œuvre en parallèle de deux échantillonneurs (A et B) dans les mêmes conditions et avec la même programmation : type d'asservissement, volume unitaire, type de préleveur, hauteur d'aspiration et point d'aspiration. Les volumes collectés issus des échantillonneurs automatiques A et B ont été homogénéisés et distribués dans divers flacons destinés à l'analyse.

Les échantillons a1, b1 et b2 ont été conservés dans les mêmes conditions (même flaconnage, même condition de transport) et analysés par un même laboratoire sélectionné par AQUAREF. Les deux échantillons (b1, b2), indépendants car issus de 2 sous-échantillons de l'échantillon B, ont été analysés dans des conditions de répétabilité.

Quant aux échantillons a2 et b3, le protocole de conditionnement et d'analyses appliqué était pris en charge par chaque intervenant et était conforme aux exigences de son laboratoire prestataire.

3.6 QUELS PARAMETRES ANALYSES

La sélection des paramètres a été réalisée en lien avec la Directive n° 91/271 du 21/05/91 relative au traitement des eaux urbaines résiduares.

Les paramètres communs à tous les intervenants :

- pour les eaux d'entrée :
 - Matières en Suspension (MES),
 - Demande Chimique Organique (DCO/ST-DCO),
 - Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅),
 - Phosphore total (P_{tot}),
 - Azote Kjeldahl (NKj).

- pour les eaux de sortie :
 - Matières en Suspension (MES),
 - Demande Chimique Organique (DCO/ST-DCO),
 - Demande Biochimique en Oxygène (DBO₅),
 - Phosphore total (P_{tot}),
 - Azote Kjeldahl (NKj),
 - Azote ammoniacal (NH₄),
 - Nitrates (NO₃),
 - Nitrites (NO₂).

Quelques paramètres optionnels ont été inclus, en fonction des besoins de chaque organisme de prélèvement (conductivité, pH, COT, chlorures).

Les échantillons de tous les organismes intervenants ont été analysés par un unique laboratoire sélectionné par AQUAREF comme indiqué en 3.5, accrédité selon le référentiel ISO/IEC 17025 pour ces paramètres dans la matrice eau résiduaire : laboratoire SGS. Chaque intervenant a également fait analyser ses échantillons par son laboratoire.

3.7 COMBIEN ET QUELLES STATIONS ?

Il convenait de sélectionner au minimum 8 stations de traitement d'eaux usées pour une étude de validation initiale afin de disposer de suffisamment de données au regard de l'approche statistique appliquée (Eurachem, 2019 ; Nordtest, 2020).

Les stations retenues doivent être représentatives des différentes typologies de stations présentes en France.

Dans le cadre de cette étude, les critères de choix des stations ont été :

- la capacité de traitement (petite/moyenne/grande) ;
- la nature de l'effluent (mixte, urbain) ;
- le type de réseau (séparatif ou non) ;
- la couverture géographique (représentativité de la nature chimique du sol).

Au total, 30 stations d'épuration ont été sélectionnées lors de cette étude. Sur plusieurs stations (4), deux campagnes d'échantillonnage ont été mises en œuvre (en saison touristique et hors période touristique). La liste des stations d'épuration avec leurs caractéristiques est présentée en annexe 2.

Les départements où se trouvent les stations retenues/sélectionnées pour l'étude sont identifiés sur la

Figure 88. La bonne couverture géographique permet d'estimer les incertitudes au niveau national.

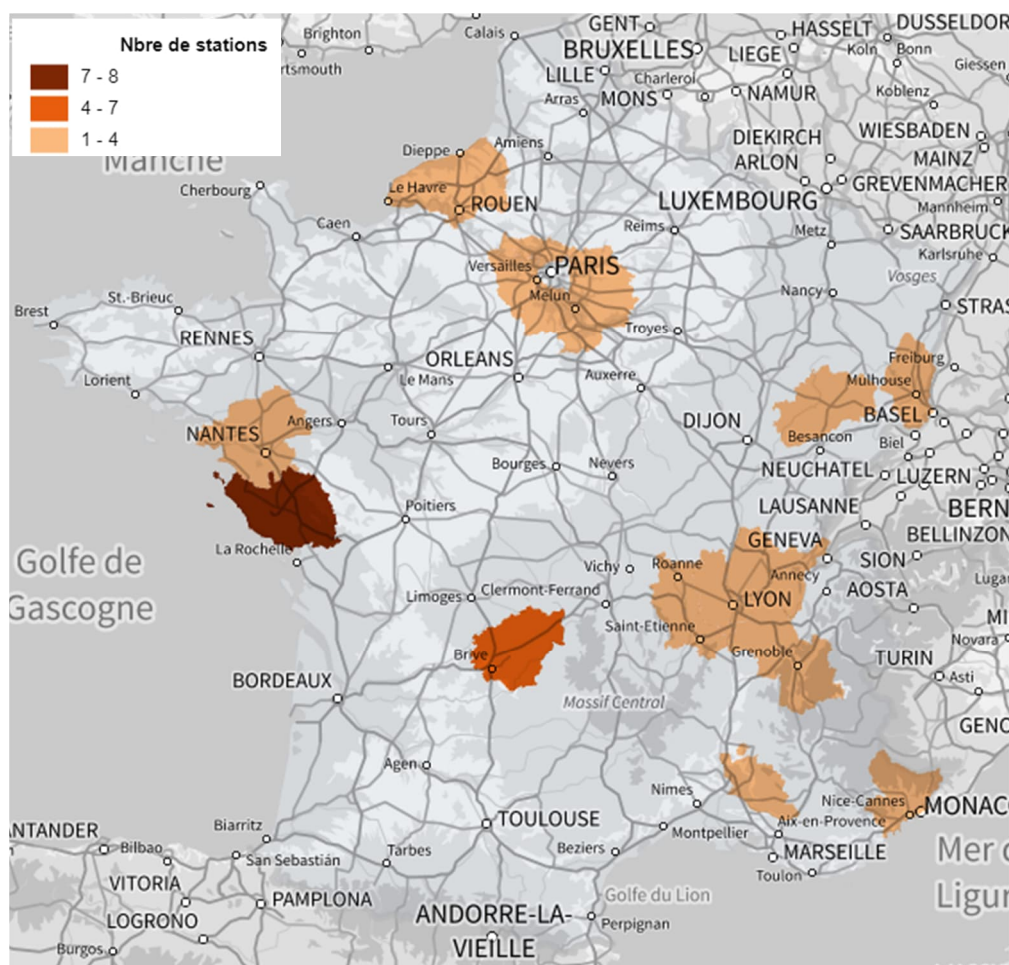


Figure 8 : carte de France identifiant les départements dans lesquels les organismes de prélèvement sont intervenus et le nombre de stations concernées par département.

Sur les 30 stations d'épuration concernées par l'étude :

- 8 sont des stations d'épuration industrielles appartenant à divers secteurs d'activités tels que la fonderie, l'agroalimentaire, le traitement des déchets et la fabrication de parfums, etc.
- 22 sont des stations d'épuration urbaines de capacités de traitement et de typologies différentes. Le détail est présenté dans la
- Figure 99.

La répartition des stations par taille (en équivalent habitant) est représentée sur la Figure 9. Cette répartition est relativement homogène entre les très petites stations (< 2 500 EH), les petites stations (entre 2 500 et 7 000 EH), les stations moyennes (entre 7 000 et 15 000 EH), les grandes stations (entre 15 000 et 50 000 EH) et les très grandes stations (> 50 000 EH).

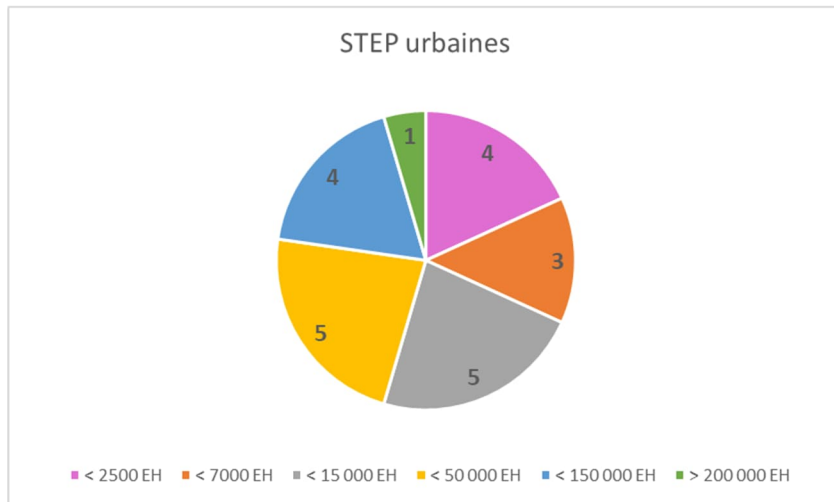


Figure 9 : Typologie des stations d'épuration urbaines de l'étude.

3.8 QUEL(S) INTERVENANT(S) ?

Pour cette étude, les opérations d'échantillonnage ont été réalisées en conditions opérationnelles par des organismes accrédités sur l'échantillonnage 24 heures avec asservissement au débit et au temps.

Les intervenants préleveurs appartiennent aux organismes suivants :

- Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse ;
- SGS ;
- Laboratoire de l'Environnement et de l'Alimentation de la Vendée (LEAV) ;
- APAVE.

La Figure 100 illustre quelques installations d'échantillonneurs réalisées par les intervenants préleveurs.



Figure 10 : Photos de doubles échantillonneurs installés sur site par les intervenants préleveurs, à gauche en eau d'entrée et à droite en eau de sortie de station d'épuration

Les analyses (a1, b1, b2) ont été réalisées par le laboratoire SGS qui devait analyser les échantillons en conditions de répétabilité, ou du moins le même jour, conformément au cahier des charges (Lepot et al, 2019).

Les analyses (a2, b3) quant à elles, ont été prises en charge par chaque intervenant préleveur. Les analyses ont été réalisées par CARSO ou LEAV ou Eurofins.

3.9 TRAITEMENT DES DONNEES

La contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure a été estimée :

- de façon globale, en compilant l'ensemble des données des différents organismes de prélèvement ;
- pour chaque organisme de prélèvement.

Avant tout traitement des données, une analyse descriptive a été réalisée, notamment au travers de l'établissement d'histogrammes de distribution, afin de mettre en évidence le type de distribution des données. Par ailleurs, l'absence de facteurs confondus avec le facteur échantillonnage a été vérifiée.

La méthodologie de traitement statistique utilisée est basée sur une analyse de variance. Cette analyse a été réalisée selon l'approche robuste. Cette approche robuste (RANOVA) ne nécessite aucun test statistique et pré-traitement préalable. En effet, l'homogénéité des variances n'est pas indispensable et les données aberrantes sont incluses mais pondérées.

Le logiciel RANOVA 3 développé par l'Analytical Method Committee de la Royal Society of Chemistry spécifiquement pour estimer les contributions de l'échantillonnage et de l'analyse à l'incertitude de mesure a été utilisé.

3.10 ANONYMISATION DES RESULTATS

Les intervenants préleveurs et les laboratoires d'analyse ont été codifiés afin d'anonymiser les résultats. Les intervenants préleveurs sont référencés : P1, P2, P3 et P4 et les laboratoires d'analyse LABO A, LABO B, LABO C et LABO D.

3.11 INCERTITUDES DE MESURE ESTIMEES

3.11.1 A l'échelle globale

L'incertitude de mesure globale a été évaluée en intégrant toutes les données issues de l'ensemble des intervenants (P1, P2, P3, P4) pour lesquelles l'analyse a été réalisée par un laboratoire unique LABO A (a1, b1, b2).

Les données issues de l'organisme préleveur P4 ont été réparties en fonction des niveaux de concentration par paramètre dans le jeu de données « Eau Entrée » ou « Eau Sortie », et non pas en fonction du lieu d'échantillonnage réel, du fait de la spécificité des eaux étudiées.

Le Tableau 9 présente pour les eaux d'entrée l'incertitude de mesure globale (échantillonnage, conservation, transport et analyse) élargie évaluée à partir de l'ensemble des données issues des résultats (a1, b1 et b2) des organismes préleveurs et la contribution échantillonnage dans le budget incertitude. Il a été rajouté pour comparaison et discussion l'incertitude analytique élargie déclarée par le laboratoire unique LABO A lors de la restitution des données. Cette incertitude inclut la justesse et la fidélité intermédiaire et devrait être du même ordre ou inférieure à l'incertitude de mesure globale.

Tableau 9 : Incertitude de mesure globale (k=2) estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3 à partir de toutes les données (a1, b1, b2) issues de l'ensemble des organismes intervenants, la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est incluse ainsi que l'incertitude analytique déclarée lors de la restitution des données par le LABO A - Matrice Eau Entrée

Paramètre	Nbre données	Approche robuste RANOVA			Incertitude analytique élargie déclarée par le LABO A (%)
		Moyenne Robuste (mg/L)	Incertitude mesure élargie (approche robuste) (%)	Contribution Echantillonnage (%)	
Chlorures	18	215	7,0	0,0	15
COT	16	135	19	61	26
DBO	21	261	20	36	14
DCO/ST-DCO	22	648	17	23	17
MES	20	253	25	67	7
N Kjeldahl	20	60,7	5,1	0,0	31
Phosphore total	20	7,30	7,5	54	13

Pour les eaux d'entrée, les incertitudes de mesure élargies sont faibles pour les paramètres chlorures, azote Kjeldahl et phosphore total (< 8%) et sont nettement inférieures aux incertitudes analytiques élargies annoncées par le laboratoire LABO A (incluant la justesse et la fidélité intermédiaire), en particulier pour l'azote Kjeldahl (facteur 6). Les incertitudes de mesure élargies sont du même ordre de grandeur que les incertitudes analytiques déclarées par le laboratoire LABO A pour le COT, la DBO, la DCO/St-DCO.

La contribution échantillonnage dans le budget incertitude est modérée pour la DBO, DCO/St-DCO (comprise entre 23 et 36%) ce qui n'est pas le cas pour le COT (contribution estimée à 61% du budget de l'incertitude de mesure). L'incertitude de mesure élargie la plus importante concerne le paramètre MES (25%) et la contribution majoritaire au budget incertitude provient de l'étape échantillonnage (67%).

Quant au Tableau 10, il présente pour les eaux de sortie, l'incertitude de mesure globale élargie évaluée à partir de l'ensemble des données issues des résultats (a1, b1 et b2) des organismes préleveurs et la contribution échantillonnage dans le budget incertitude. Comme précédemment, l'incertitude analytique élargie annoncée par le laboratoire unique LABO A, est précisée.

Tableau 10 : Incertitude de mesure globale (k=2) estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3 à partir de toutes les données (a1, b1, b2) issues de l'ensemble des organismes intervenants, la contribution de l'échantillonnage à l'incertitude de mesure est incluse ainsi que l'incertitude analytique déclarée lors de la restitution des données par le LABO A- Matrice Eau Sortie

Paramètre	Nbre données	Approche robuste RANOVA			Incertitude analytique élargie déclarée par le LABO A (%)
		Moyenne Robuste (mg/L)	Incertitude mesure élargie (approche robuste) (%)	Contribution Echantillonnage (%)	
Chlorures	24	210	3,7	9,0	15
Conductivité	16	1049	1,5	/	/
COT	20	11,7	18	0,13	26
DCO/St-DCO	29	31	17	41	18
MES	30	7,8	53	65	47
Nitrates*	30	7,8	47	17	12
Nitrites	30	0,4	15	66	11
Ammonium	21	3,8	7,7	41	32
Azote Kjeldahl	31	4,6	8,3	47	31
Phosphore total	32	1,3	4	100	13

*moyenne et incertitude de mesure par approche classique pour le paramètre Nitrates, du fait d'un problème de résolution (nombre de chiffres significatifs insuffisants lors de la restitution des données pour le paramètre nitrate)

Pour les eaux de sortie, les résultats rejoignent les conclusions faites sur les eaux d'entrée. Les incertitudes de mesure élargies sont très faibles pour les paramètres chlorures, conductivité et phosphore total ($\leq 4\%$), faibles pour l'azote Kjeldahl et l'ammonium ($< 8,5\%$) et sont nettement inférieures aux incertitudes analytiques élargies annoncées par le laboratoire LABO A et en particulier pour l'azote Kjeldahl et l'ammonium (facteur 4).

Les incertitudes de mesure élargies sont du même ordre de grandeur que les incertitudes analytiques déclarées par le laboratoire LABO A pour le COT, la DCO/St-DCO et les nitrites.

L'incertitude de mesure élargie la plus importante concerne, comme pour les eaux d'entrée, le paramètre MES (53 %), la contribution échantillonnage dans le budget de l'incertitude de mesure est de 65 %, ce qui signifie que la contribution au budget incertitude provient majoritairement de l'étape échantillonnage, comme pour les eaux d'entrée.

3.11.2 A l'échelle de l'organisme

Seules les données relatives aux stations d'épuration d'eaux urbaines ont été considérées, les données issues des eaux industrielles ne sont pas présentées.

Le détail des résultats obtenus par matrice eau d'entrée et eau de sortie pour chaque organisme préleveur (P1, P2, P3) et avec le laboratoire unique (LABO A) sont synthétisés en annexe.

Le graphique (*Figure 11*) présente par paramètre pour les différents points de prélèvement, la dispersion des incertitudes de mesure élargies par organisme préleveur et par laboratoire obtenues par l'approche RANOVA, pour les eaux d'entrée.

Les incertitudes de mesure ont été calculées séparément pour chaque couple préleveur/laboratoire [Pi/LABO A ; Pi/LABO B] d'une part et pour le couple [Pi/(LABO A+LABO B)] lorsque l'organisme de prélèvement a réalisé les analyses des paramètres issus des mêmes prélèvements auprès de 2 laboratoires d'autre part.

Les incertitudes élargies analytiques déclarées lors de la restitution des données par les laboratoires LABO A et LABO B sur les eaux d'entrées (pas d'analyses des laboratoires LABO C et LABO D pour les eaux d'entrées urbaines) sont également portées sur le graphique, afin de les comparer aux incertitudes de mesure globales évaluées selon l'approche RANOVA.

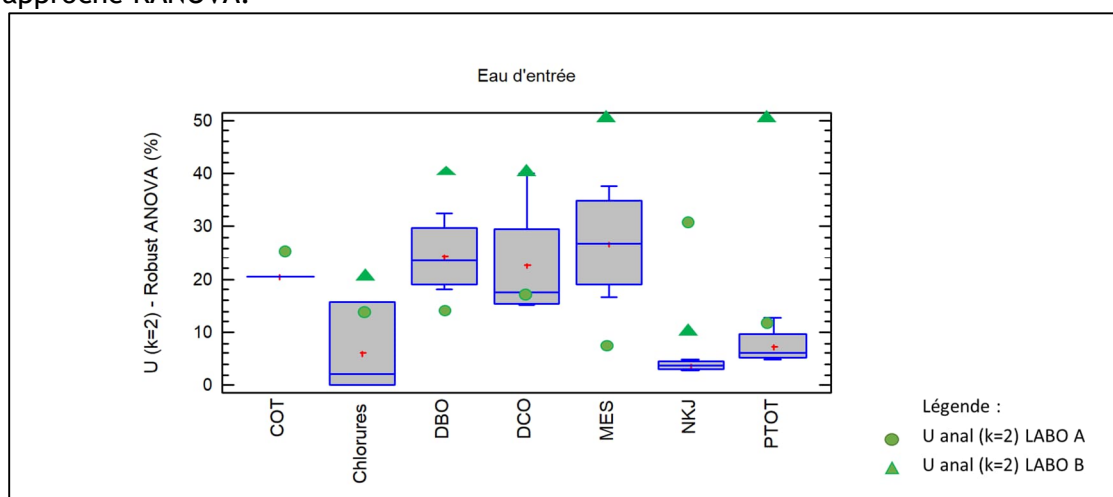


Figure 11 : Incertitude de mesure élargie (k = 2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, pour l'ensemble des organismes de prélèvement (P1, P2, P3) hormis P4 et pour la matrice eau d'entrée, et incertitudes élargies analytiques des laboratoires (LABO A et LABO B)

La Figure 11 met en évidence que la dispersion de l'incertitude de mesure élargie est faible pour l'azote Kjeldahl et le phosphore total, ce qui signifie que l'incertitude de mesure est du même ordre de grandeur quelles que soient les stations et l'organisme préleveur et le laboratoire d'analyse, et que l'incertitude de mesure ainsi évaluée est suffisamment robuste pour être extrapolée au niveau national pour la matrice eau entrée.

Pour le paramètre COT, il est difficile d'extrapoler l'incertitude de mesure au niveau national, car l'incertitude de mesure (20%) correspond aux données d'un seul organisme de prélèvement (P1). Les autres organismes de prélèvement n'ont pas travaillé sur ce paramètre.

Quant aux autres paramètres, la dispersion des incertitudes de mesure élargies est plus forte montrant qu'il y a un effet organisme préleveur et/ou laboratoire sur le résultat.

Les incertitudes analytiques déclarées pour chaque paramètre par le laboratoire LABO A et le LABO B le cas échéant devraient être inférieures à l'incertitude de mesure obtenue lors de cette étude. Les incertitudes analytiques déclarées par le laboratoire LABO A sont plus faibles pour DBO et MES que l'incertitude de mesure, comme attendu.

Mais elles sont du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure pour COT, chlorures, DCO et phosphore, et bien plus élevée pour l'azote kjedahl, paramètre pour lequel l'incertitude d'analyse est particulièrement surévaluée.

Pour le laboratoire LABO B, les incertitudes d'analyse sont systématiquement supérieures à l'incertitude de mesure obtenue lors de cette étude et supérieures à celles déclarées par le LABO A sauf pour l'Azote Kjeldahl.

La Figure 122 , quant à elle, présente la dispersion des incertitudes de mesure élargies pour la matrice eau de sortie.

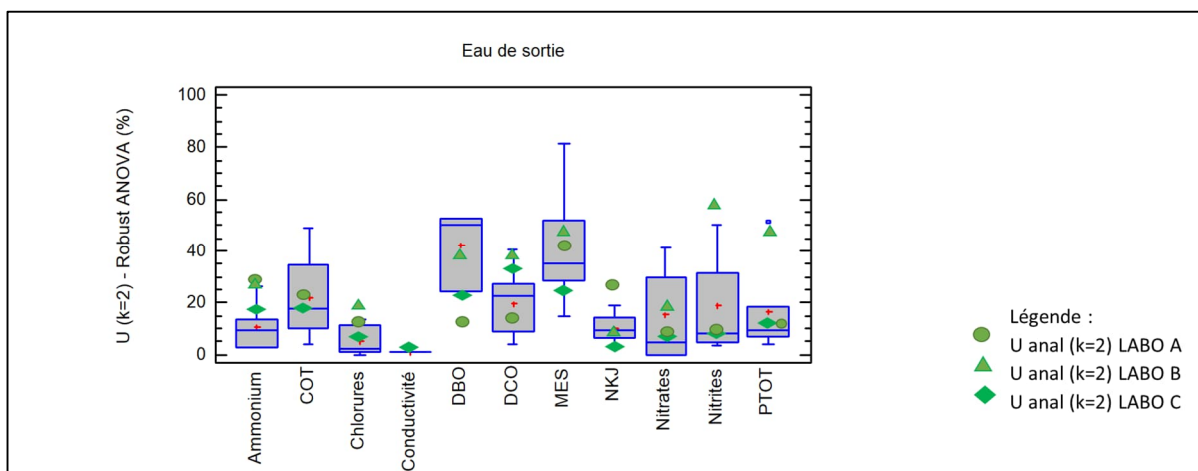


Figure 122 : Incertitude de mesure élargie (k = 2), estimée à la moyenne robuste au moyen du logiciel RANOVA3, pour l'ensemble des organismes de prélèvement (P1, P2 et P3) hormis P4 et pour la matrice eau de sortie, et incertitudes élargies analytiques des laboratoires (LABO A, LABO B et LABO C)

La dispersion de l'incertitude de mesure élargie est faible comme pour la matrice eau d'entrée pour l'azote Kjeldahl et le phosphore total. Il en est de même pour l'ammonium et les chlorures. Pour ces 4 paramètres, l'estimation de l'incertitude de mesure est jugée suffisamment homogène et pourrait être extrapolée au niveau national pour les eaux de sortie de stations d'épuration.

Pour les autres paramètres tels que le COT, la DBO, la DCO, les MES, les nitrates et les nitrites, la dispersion est plus forte montrant qu'il existe un effet organisme préleveur ou laboratoire sur le résultat.

Les incertitudes analytiques déclarées par les laboratoires semblent plus cohérentes au regard de l'incertitude de mesure élargie, les valeurs annoncées sont majoritairement inférieures voir du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure pour la majorité des paramètres (COT, DBO, MES, NKj, Nitrates, Phosphore total). Les laboratoires semblent mieux évaluer leurs incertitudes analytiques sur cette matrice. Mais il reste toutefois, des incertitudes analytiques élevées au regard des résultats obtenus (LABO B pour les paramètres chlorures, ammonium, nitrites et phosphore total).

3.12 EFFET LABORATOIRE

Chaque organisme (P1, P2, P4) a également demandé des analyses (a2, b3) à son laboratoire ou un laboratoire prestataire. Une comparaison a été effectuée entre les résultats d'analyse (a1, b1, b2) réalisés par le laboratoire unique et les résultats d'analyse issus du laboratoire prestataire de l'organisme préleveur (résultats a2 et b3) ainsi que l'interaction des 2 laboratoires (effet laboratoire). L'organisme préleveur P3 n'a pas réalisé de mesures supplémentaires (a2, b3), le détail de ses résultats sont présentés en annexe 3.

Cette exploitation a été réalisée pour chaque organisme (P1, P2 et P4) et pour les matrices sur lesquelles il a mené cette étude.

3.12.1 Organisme préleveur P1 :

Sur 4 stations d'épuration, l'organisme préleveur P1 a pris en charge la réalisation des analyses (a2 et b3) sur les eaux d'entrée et les eaux de sortie selon le protocole défini en 0.

Les incertitudes de mesure élargies ont été estimées pour chaque laboratoire impliqué dans le protocole (c'est-à-dire pour P1 couplé au LABO A et pour P1 couplé au LABO B) afin d'identifier si celles-ci sont du même ordre de grandeur.

Le LABO B possède les mêmes compétences/reconnaisances que le LABO A, à savoir qu'il est accrédité selon le référentiel ISO/IEC 17025 pour les paramètres définis en §3.6 dans la matrice eau résiduaire.

Les échantillons pour lesquels l'analyse a été réalisée par les deux laboratoires ont également fait l'objet d'une évaluation de l'incertitude de mesure, l'idée étant d'identifier la présence ou non d'un effet laboratoire du fait que l'organisme préleveur est identique.

Le **Tableau 11** présente les résultats obtenus pour chaque paramètre dans la matrice eau d'entrée.

Tableau 11 : Estimation des incertitudes de mesure élargies (k=2) en fonction du laboratoire d'analyse LABO A et LABO B, effet laboratoire entre les laboratoires (LABO A+B), incertitude analytique (k=2) de chaque laboratoire et pour chaque paramètre évalué - matrice eau entrée

Eau Entrée								
		Chlorures*	COT	DBO	DCO	MES	NKJ	PTOT
Organisme P1	nb de données	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L N	mg/L P
Moyenne robuste - LABO A		108	103	246	603	232	67	7,8
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO B	4	0,0%		20%	19%	38%	2,9%	4,8%
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO A	8	2,2%	20%	27%	16%	17%	3,2%	5,5%
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO A+B - effet laboratoire	4	16%		32%	40%	22%	4,1%	13%
U analytique (k=2) déclarée par le LABO B		20%		40%	40%	50%	10%	50%
U analytique (k=2) déclarée par le LABO A		15%	26%	14%	17%	7%	31%	13%

*nombre de chiffres significatifs insuffisants lors de la restitution des données pour le paramètre chlorures

Les écarts entre les incertitudes de mesures élargies sont dépendants du laboratoire d'analyses impliqué et non de l'organisme préleveur étant donné que celui-ci intervient systématiquement dans le processus de mesure. Ainsi, à partir des incertitudes de mesures élargies obtenues en considérant respectivement les analyses du LABO A et du LABO B, les résultats montrent que les incertitudes de mesure élargies du LABO A et du LABO B sont du même ordre de grandeur sauf pour le paramètre MES (38 % d'incertitude de mesure élargie lorsque le laboratoire LABO B est impliqué dans le processus contre 17% lorsqu'il s'agit du laboratoire LABO A qui est impliqué).

Un effet laboratoire significatif est mis en évidence pour les chlorures, la DCO et le phosphore total lorsque les résultats issus des analyses des deux laboratoires sont combinés. En effet, une valeur d'incertitude de mesure plus élevée que lorsque les résultats issus de chaque laboratoire d'analyse sont considérés séparément, indique une plus grande variabilité des résultats et donc des écarts de résultats entre les deux laboratoires d'analyse.

Les incertitudes analytiques déclarées sont surestimées au regard des incertitudes de mesure évaluées :

- pour le paramètre chlorures par les 2 laboratoires au regard des incertitudes de mesure individuelles évaluées en impliquant l'échantillonnage (0 % lorsque le LABO B est impliqué dans le processus et 2,2% lorsqu'il s'agit du LABO A) ;
- pour le laboratoire LABO B pour les paramètres DBO, DCO, MES et Phosphore total (incertitude analytique élargie deux fois plus importante (40% pour la DCO, DBO) que celle évaluée en impliquant l'échantillonnage (20%)) ;
- pour le laboratoire LABO A pour le paramètre Azote Kjeldahl, l'incertitude analytique élargie annoncée (31%) est 10 fois plus élevée que celle obtenue en impliquant l'échantillonnage réalisé par le préleveur P1.

Le Tableau 12, quant à lui, présente les résultats obtenus pour chaque paramètre dans la matrice eau de sortie.

Tableau 12 : Estimation des incertitudes de mesure (k=2) en fonction du laboratoire d'analyse LABO A et LABO B, effet laboratoire entre les laboratoires (LABO A+B), incertitude analytique (k=2) déclarée de chaque laboratoire et pour chaque paramètre évalué – matrice eau sortie

Eau Sortie											
Organisme P1	nb de données	Chlorures*	COT	DBO	DCO	MES	NKJ	PTOT	Nitrates*	Nitrites	Ammonium
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L N	mg/L P	mg/L NO3	mg/L NO2	mg/L NH4
Moyenne robuste - LABO A		126	13,5	5,4	41,7	11,2	6,8	1,3	6,3	0,8	6,5
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO B	4	0,0%		50%	4,0%	52%	14%	17%	1,7%	6,3%	2,6%
Incertitude élargie (k=2) - LABO A	8	2,4%	16%	24%	12%	28%	3,1%	4,2%	0%	4,4%	13%
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO A+B - effet laboratoire	4	13%		53%	27%	52%	9,3%	51%	30%	29%	26%
U analytique (k=2) - LABO B		20%		40%	40%	50%	10%	50%	20%	60%	30%
U analytique (k=2) - LABO A		15%	26%	14%	18%	47%	31%	13%	12%	11%	32%

* nombre de chiffres significatifs insuffisants lors de la restitution des données pour le paramètre

Il ressort de la comparaison entre les incertitudes de mesure obtenues respectivement avec les données issues de chaque laboratoire d'analyses, que les incertitudes de mesures élargies sont dépendantes du laboratoire d'analyses impliqué et non de l'organisme préleveur vu que celui-ci intervient systématiquement dans le processus de mesure. Selon le laboratoire impliqué dans le processus de mesure, les incertitudes de mesures estimées peuvent varier du simple au double (par exemple : DBO, MES, azote Kjeldahl).

Concernant le paramètre nitrates, l'incertitude de mesure élargie impliquant le laboratoire LABO A estimée à 0% est due au fait que les données brutes restituées par le laboratoire ne sont pas fournies avec un nombre de chiffre significatif suffisant, et donc il n'est pas possible d'en tenir compte.

Plusieurs effets laboratoires ont été identifiés, pour les paramètres Chlorures, DCO, Phosphore Total, Nitrates, Nitrites et Ammonium, hormis la DBO et les MES, qui présentent des incertitudes de mesure importantes, quel que soit le laboratoire ayant réalisé les analyses (LABO A ou LABO B).

3.12.2 Organisme préleveur P2 :

Sur les 8 stations d'épuration sur lesquelles l'organisme préleveur P2 a réalisé un double échantillonnage, l'organisme a également pris en charge la réalisation des analyses (a2 et b3) sur les eaux de sortie selon le protocole défini en 0.

Sur ce jeu de données (8 données issues de stations d'épuration différentes), les incertitudes de mesure élargies ont été estimées pour chaque laboratoire impliqué dans le protocole (c'est-à-dire pour P2 couplé au LABO A et pour P2 couplé au LABO C) afin d'identifier si celles-ci sont du même ordre de grandeur.

Le LABO C possède les mêmes compétences/reconnaisances que le LABO A, à savoir qu'il est accrédité selon le référentiel ISO/IEC 17025 pour les paramètres définis en §3.6 dans la matrice eau résiduaire.

Les échantillons pour lesquels l'analyse a été réalisée par les deux laboratoires ont également fait l'objet d'une évaluation de l'incertitude de mesure, l'idée étant d'identifier la présence ou non d'un effet laboratoire du fait que l'organisme préleveur est identique.

Le **Tableau 13** présente les résultats obtenus pour chaque paramètre dans la matrice eau de sortie.

Tableau 13 : Estimation des incertitudes de mesure (k=2) en fonction du laboratoire d'analyse LABO A et LABO C, effet laboratoire entre les laboratoires (LABO A+C), incertitude analytique (k=2) de chaque laboratoire et pour chaque paramètre évalué – matrice eau sortie

Eau de sortie											
		Chlorures	COT	DCO	MES	NKJ	PTOT	Nitrates*	Nitrites	Ammonium	Conductivité
Organisme	Nb de données	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L NO3	mg/L	mg/L NH4	µS/cm
Moyenne		181	9,20	28,6	6,5	4,1	1,47	2,1	0,42	3,9	1161
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO C	8	1,1%	3,7%	8,9%	15%	12%	9,1%	4,7%	3,2%	11%	0,8%
Incertitude de mesure élargie (k=2) - LABO A	8	2,3%	20%	22%	35%	7,0%	6,7%	0,0%	8,2%	2,5%	
Incertitude élargie (k=2) - LABO A+C - effet laboratoire	8	11%	49%	41%	32%	19%	18%	0,3%	50%	7,6%	
U analytique (k=2) - LABO C		10%	20%	35%	25%	5%	15%	10%	10%	5%	5%
U analytique (k=2) - LABO A		15%	26%	18%	47%	31%	13%	12%	11%	32%	

*nombre de chiffres significatifs insuffisants lors de la restitution des données pour le paramètre nitrate d'où incertitude de mesure = 0%

Il ressort de la comparaison entre les incertitudes de mesure obtenues respectivement avec les données issues de chaque laboratoire d'analyses, que l'incertitude de mesure élargie pour le LABO A et le LABO C sont du même ordre de grandeur pour certains paramètres comme les chlorures, l'azote Kjeldahl, le phosphore total.

L'incertitude de mesure élargie incluant le LABO A est plus importante (3 fois plus élevée, voire plus) pour les paramètres suivants : COT, DCO, MES, Nitrites.
Pour le paramètre Ammonium, c'est lorsque le LABO C est impliqué dans le processus de mesure, que l'incertitude de mesure élargie est plus élevée (11% contre 2,5% avec le LABO A).

En compilant les données issues du LABO A et LABO C, il en ressort des effets laboratoires pour la quasi-totalité des paramètres, hormis les MES et l'ammonium.

Les incertitudes analytiques déclarées sont surestimées au regard des incertitudes de mesure évaluées :

- Pour les paramètres chlorures (U analytique = 10% LABO C et U analytique = 15% LABO A) et Matières en suspension (U analytique = 25% LABO C et U analytique = 47% LABO A) par les 2 laboratoires au regard des incertitudes de mesure individuelles évaluées en impliquant l'échantillonnage (< 2 % lorsque le LABO A ou le LABO C est impliqué dans le processus pour les chlorures et 15% et 35% lorsque le LABO C ou le LABO A est impliqué dans le processus pour les MES) ;
- Pour le laboratoire LABO C, l'incertitude analytique élargie est deux à cinq fois plus importante que celle évaluée en impliquant l'échantillonnage (20%) pour les paramètres COT, DCO, Nitrates et Nitrites ;
- Pour le laboratoire LABO A, l'incertitude analytique élargie annoncée est deux à quatre fois plus élevée que celle obtenue en impliquant l'échantillonnage réalisé par le préleveur P2, pour le paramètre Azote Kjeldahl, Phosphore total et ammonium.

3.12.3 Organisme préleveur P4 :

Sur les 8 stations d'épuration sur lesquelles l'organisme préleveur P4 a réalisé un double échantillonnage, l'organisme a également pris en charge la réalisation des analyses (a2 et b3) sur les eaux de sortie selon le protocole défini en 0.

Sur ce jeu de données (8 données issues de stations d'épuration différentes), les incertitudes de mesure élargies ont été estimées pour chaque laboratoire impliqué dans le protocole (c'est-à-dire pour P4 couplé au LABO A et pour P4 couplé au LABO D) afin d'identifier si celles-ci sont du même ordre de grandeur.

Le LABO D possède les mêmes compétences/reconnaisances que le LABO A, à savoir il est accrédité selon le référentiel ISO/IEC 17025 pour les paramètres définis en §3.6 dans la matrice eau résiduaire.

Les échantillons pour lesquels l'analyse a été réalisée par les deux laboratoires ont également fait l'objet d'une évaluation de l'incertitude de mesure, l'idée étant d'identifier la présence ou non d'un effet laboratoire du fait que l'organisme préleveur est identique.

Le Tableau 14 présente les résultats obtenus pour chaque paramètre dans la matrice eau de sortie.

Tableau 14 : Estimation des incertitudes de mesure (k=2) en fonction du laboratoire d'analyse LABO A et LABO D, effet laboratoire entre les laboratoires (LABO A+D), incertitude analytique (k=2) de chaque laboratoire et pour chaque paramètre évalué – matrice eau sortie

Eau de sortie											
		Chlorures	COT	DBO	DCO	MES	NKJ	PTOT	Nitrates	Nitrites	Ammonium
Organisme P4	nb de données	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L N	mg/L P	mg/L NO3	mg/L NO2	mg/L NH4
Moyenne robuste - LABO A		604	191	391	807	118	15,6	2,42	15,9	0,40	14
Incertitude élargie (k=2) - LABO D	8	9,2%	14%	11%	6%	126%	15%	15%	5,5%	21%	3,8%
Incertitude élargie (k=2) - LABO A	8	4,0%	12%	13%	16%	26%	31%	24%	20%	24%	4,2%
Incertitude élargie (k=2) - LABO A+D - effet laboratoire	8	5,6%	33%	16%	23%	98%	21%	14%	22%	30%	10%
U analytique (k=2) - LABO D		20%	30%	35%	20%	20%	20%	35%	25%	25%	25%
U analytique (k=2) - LABO A		15%	26%	14%	18%	7% ou 47%	31%	13%	12%	11%	32%

Il ressort de la comparaison entre les incertitudes de mesure obtenues respectivement avec les données issues de chaque laboratoire d'analyses, que les incertitudes de mesure élargies sont dépendantes du laboratoire d'analyses impliqué et non de l'organisme préleveur vu que celui-ci intervient systématiquement dans le processus de mesure, pour plusieurs paramètres : Chlorures, DCO, MES, NKJ, Nitrates. Les incertitudes de mesure élargies sont en revanche du même ordre de grandeur pour les paramètres COT, DBO, Nitrites et Ammonium.

Pour le paramètre MES, l'incertitude de mesure estimée varie énormément selon le laboratoire impliqué (Umesure = 126% (k=2) avec le LABO D contre Umesure = 26% (k=2) avec le LABO A).

Plusieurs effets laboratoires sont en outre identifiés : pour les paramètres COT, et ammonium.

Les résultats montrent également que les incertitudes analytiques élargies déclarées par les laboratoires (LABO A et LABO D) sont très souvent surestimées au regard des incertitudes de mesure élargies obtenues dans le cadre de cette étude. Les paramètres pour lesquels une incertitude analytique (k=2) semble surestimée sont le COT, la DBO, la DCO, Phosphore total, nitrates et ammonium pour le LABO D et les chlorures, le COT, les MES et l'Ammonium pour le LABO A.

Pour les paramètres Phosphore total, Nitrates et Nitrites, les incertitudes analytiques (k=2), quant à elles semblent sous-estimées par le LABO A sur les matrices eaux de sortie étudiées.

4. CONCLUSION

Les objectifs de l'étude réalisée de 2020 à 2022 étaient d'identifier les facteurs influents de l'échantillonnage pour les eaux résiduaires et d'estimer les incertitudes liées à l'échantillonnage et à l'analyse.

La première partie de l'étude a consisté à identifier les facteurs potentiellement influents sur l'échantillonnage. Des essais en conditions maîtrisées, faisant varier le type d'asservissement (temps, débit), le volume unitaire (80, 120 et 160 ml) et le type d'échantillonneur (pompe à vide PAV et pompe péristaltique PP), ont été conduits sur le banc d'essais de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse (AERMC) en août 2020 avec leurs équipements (débitmètres, échantillonneurs).

Pour les sels dissous (conductivité et nitrates), l'étude en conditions maîtrisées a montré que ni le volume unitaire retenu pour les 6 échantillonneurs (80ml/120ml/160ml) ni le type d'échantillonneur (PAV/PP), ni le type de programmation (asservissement au temps ou au débit) n'ont d'impact sur les teneurs en sels dissous dans le volume final collecté. L'écart de justesse et le coefficient de variation sont du même ordre de grandeur, voire plus faibles que i) les incertitudes-types analytiques de mesure ($k=1$) pour la conductivité (entre 0.5 à 1.3%) et les nitrates (entre 2.5 et 5%) et ii) les incertitudes-types de la sonde multiparamètres utilisée pour la détermination des concentrations de référence pour la conductivité (1.1%) et les nitrates (2.5%).

Pour les matières en suspension (turbidité), les essais ont été biaisés du fait de la présence importante de bulles d'air sous le capteur de turbidité de la sonde multiparamètres et du régime hydraulique du banc conduisant pour les débits supérieurs à 20 m³/h à une surestimation des valeurs de turbidité. Toutefois, ni le volume unitaire, ni le type d'échantillonneur (PAV/PP), ni l'asservissement (débit / temps) ne permettent d'expliquer les différences observées sur les mesures de turbidités dans les volumes collectés.

Il n'a pas été identifié de facteurs influents (type de préleveur, asservissement, volume unitaire) dans le cas de cette étude. Cependant, ceci est probablement due à la variation de débit cyclique du banc. Il pourrait être opportun à l'avenir de reconduire ce type d'essais en programmant les variations de débit du banc de manière non cyclique pour simuler des pics de débit ponctuel et non régulier.

La deuxième partie de l'étude a consisté à estimer les incertitudes de mesures incluant l'étape d'échantillonnage. Quatre organismes de prélèvements volontaires ont participé à cette étude. Ils sont intervenus sur des effluents de stations d'épuration de typologies variées, de capacité de traitement allant de < 2 500 EH à > 200 000 EH. Ils ont réalisé systématiquement un double échantillonnage sur les eaux de sortie et/ou les eaux d'entrée. Les échantillons ont été analysés par un laboratoire unique (LABO A) et par le laboratoire de l'organisme de prélèvement (LABO B à D). Les échantillonnages ont été menés en conditions de routine selon les dispositions émises dans le fascicule de documentation FD T90-523-2.

L'étude montre que quelle que soit la matrice (eau de sortie ou eau d'entrée) :

- Les incertitudes de mesure élargies sont relativement faibles (< 10%) pour les chlorures, l'azote Kjeldahl et le phosphore total et sont nettement inférieures aux incertitudes analytiques déclarées par les laboratoires, ce qui semble montrer que les incertitudes analytiques déclarées par les laboratoires sont surestimées et mériteraient d'être affinées, et différenciées en fonction du niveau de concentration ;
- Les incertitudes de mesure élargies sont comprises entre 10% et 20% pour les paramètres : COT, DCO (pour toutes les matrices) et nitrites (pour les eaux de sortie) ;
- Les incertitudes de mesure élargies sont plus importantes (> 25%) pour les paramètres MES et les nitrates (nitrates mesurés que dans les eaux de sortie) ;
- La contribution au budget incertitude provient majoritairement de l'analyse (> 50%) pour les paramètres suivants : chlorures, DBO, DCO, NKJ, COT, NO₃ et NH₄ ;
- La contribution au budget incertitude provient majoritairement de l'étape échantillonnage (> 50%) pour les paramètres suivants : MES (contribution à hauteur de 65%), NO₂ (61% pour les eaux de sortie) et phosphore total (54% pour les eaux d'entrée et 100% pour les eaux de sortie).

Une évaluation de l'incertitude de mesure a également pu être menée pour chaque organisme sur la base de 7 à 9 échantillonnages en entrée ou en sortie de station d'épuration, nombre minimal de données requis pour estimer les incertitudes de mesure avec l'approche d'estimation de l'incertitude retenue. De plus, l'analyse réalisée par deux laboratoires a permis d'identifier la présence ou non d'un effet laboratoire, l'organisme préleveur étant identique.

La dispersion des incertitudes de mesure élargie par organisme participant et par laboratoire montre que l'estimation de l'incertitude de mesure est du même ordre de grandeur quelles que soient les stations, l'organisme préleveur, le laboratoire pour les paramètres phosphore total, azote Kjeldahl sur les eaux d'entrée et pour les paramètres azote Kjeldahl, phosphore total, chlorures et ammonium pour les eaux de sortie et qu'elle est donc suffisamment robuste pour être extrapolées au niveau national.

Il en ressort également que les incertitudes de mesure élargies sont dépendantes du laboratoire d'analyses impliqué et peuvent considérablement varier et parfois être 4 fois plus importantes d'un laboratoire à un autre.

L'estimation des incertitudes de mesure a été réalisée majoritairement sur des eaux d'entrée et eaux de sortie de station d'épuration et pour des paramètres majeurs. Il pourrait être intéressant de poursuivre ce type d'étude, en intégrant à la fois d'autres organismes de prélèvement et des micropolluants.

Par ailleurs, quelques eaux de rejet industriel ont été intégrées à cette étude, il serait pertinent de conduire le même type d'estimation d'incertitude de mesure pour les rejets industriels en considérant les secteurs d'activités séparément.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AERMC, INSA (2010) - Stratégies d'échantillonnage - Optimisation des stratégies d'échantillonnage des eaux résiduaires industrielles et urbaines.

AERMC (2017) - Essais interlaboratoires sur le banc test.

EURACHEM/CITAC Guide (2019) - Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. Second Edition 2019.

EURACHEM/CITAC Guide (2007) - Use of uncertainty information in compliance assessment - First Edition 2007

FD T90-523-2 (2019) Qualité de l'eau - Guide d'échantillonnage pour le suivi de la qualité des eaux dans l'environnement - Partie 2 : échantillonnage d'eaux résiduaires

FD T90-524 (2015) Contrôle qualité – Contrôle qualité pour l'échantillonnage et la conservation des eaux

Ferret et al (2016) - Échantillonneurs automatiques : adéquation de la norme française FD T 90-523-2 aux exigences de la norme NF EN 16479

Ghestem J.P. (2009a), Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemples d'estimation sur eau de surface et eau souterraine, BRGM/RP-57922-FR, 81 p

Ghestem J.P. (2009b) - Contrôle qualité pour les opérations d'échantillonnage des eaux - Note de synthèse et propositions, BRGM-RP-58167-FR, 31 pages

Ghestem J.P. et Lachenal J. (2008) Incertitude sur l'échantillonnage et le prélèvement d'eaux : synthèse bibliographique, BRGM/RP-56885-FR, 58p.

Ghestem J.P, avec la collaboration de Lachenal J. (2008) L'assurance qualité pour les prélèvements dans les milieux aquatiques en vue d'analyses physico chimiques : état des lieux 2008, BRGM/RP-56859-FR, 63p

Guigues N., Lepot B., Ghestem J.P. (2011) - Propositions pour la mise en place d'un plan d'assurance qualité et de contrôles qualité pour la maîtrise des opérations de prélèvements dans le cadre des programmes de surveillance DCE

Guigues N., Lepot B. (2016) - Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage dans le cadre des programmes de surveillance DCE

Guigues N., Lepot B. (2018) - Evaluation de l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage, sur le bassin Loire Bretagne

ISO 5667-10 : Water quality – Sampling – Part 10: Guidance on sampling of waste water

Lachenal J. (2012) - Détermination des incertitudes liées aux appareils d'échantillonnage automatique : résultats des tests expérimentaux menés lors de l'essai collaboratif d'intercomparaison sur le prélèvement en rejet canalisé pour la mesure de micropolluants

Lepot B, et al (2019) - Cahier des charges pour la conception de l'étude « Evaluer l'incertitude de mesure, incluant la contribution de l'échantillonnage » Eaux résiduaires

Nordtest (2007) Uncertainty from sampling - A Nordtest handbook for sampling planners on sampling quality assurance and uncertainty estimation. TR-604

Schiavone S., Ghestem J.-P., Coquery M. (2011). Incertitudes liées à l'échantillonnage : exemple d'estimation pour la mesure des micropolluants dans les sédiments. Cemagref, 88 p

Annexe 1 : Contrôles métrologiques échantillonneurs PAV et PP

Conditions initiales

Longueur ligne aspiration	4,5 m
Hauteur aspiration	1,6 m
Diamètre ligne	10 mm

Référence/Type préleveur	Préleveur P07 / PAV			Préleveur P12/ PAV		
	contrôle initial : 11/08/2020		Contrôle final : 17/08/20	contrôle initial : 11/08/2020		Contrôle final : 17/08/20
Date Contrôle	80 ml			80 ml		
Volume unitaire cible	80 ml			80 ml		
répétition	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml
1	81	3,04	80	80	3,28	85
2	81	3,08	82	82	3,21	83
3	81	3,00	81	80	3,25	84
4	82	3,07	81	82	3,32	85
5	81	3,08	83	82	3,03	84
moyenne (5 répétitions)	81,2	3,05	81,4	81,2	3,22	84,2
écart type	0,4	0,0	1,1	1,1	0,1	0,8
CV répétabilité	0,6%	1,1%	1,4%	1,3%	3,5%	1,0%
Conformité FD T 90-523-2	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Ecart volume unitaire /volume initial	-0,2%			-3,7%		
Conformité avant/après échantillonnage (<5%)	oui			oui		

	Préleveur P04/ PAV			Préleveur P05/PAV		
Référence/Type préleveur						
Date Contrôle	contrôle initial : 11/08/2020		Contrôle final : 17/08/20	contrôle initial : 11/08/2020		Contrôle final : 17/08/20
Volume unitaire cible	120 ml			120 ml		
répétition	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml
1	118	3,28	120	120	2,81	120
2	118	3,15	118	120	2,87	120
3	118	3,16	120	120	2,81	120
4	118	3,03	118	120	2,88	122
5	118	3,03	118	120	2,78	120
moyenne (5 répétitions)	118,0	3,13	118,8	120,0	2,83	120,4
écart type	0,0	0,1	1,1	0,0	0,0	0,9
CV répétabilité	0,0%	3,3%	0,9%	0,0%	1,5%	0,7%
Conformité FD T 90-523-2	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Ecart volume unitaire /volume initial	-0,7%			-0,3%		
Conformité avant/après échantillonnage (<5%)	oui			oui		

Référence/Type préleveur	Préleveur P08/ PAV			Préleveur P21/PAV		
	contrôle initial : 11/08/2020		Contrôle final : 17/08/20	contrôle initial : 11/08/2020		Contrôle final : 17/08/20
Date Contrôle	160 ml			160 ml		
Volume unitaire cible	160 ml			160 ml		
répétition	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml
1	160	3,03	154	162	5,28	160
2	160	3,06	154	160	4,75	158
3	160	3,06	156	160	4,44	160
4	162	3,09	154	160	4,25	160
5	160	3,06	155	160	4,19	160
moyenne (5 répétitions)	160,4	3,06	154,6	160,4	4,41	159,6
écart type	0,9	0,0	0,9	0,9	0,3	0,9
CV répétabilité	0,6%	0,7%	0,6%	0,6%	5,7%	0,6%
Conformité FD T 90-523-2	oui	oui	oui	oui		oui
Ecart volume unitaire /volume initial	3,6%			0,5%		
Conformité avant/après échantillonnage (<5%)	oui			oui		

Conditions initiales

Longueur ligne aspiration 4,5 m
 Hauteur aspiration 1,6 m
 Diamètre ligne 10 mm

Référence/Type préleveur	Préleveur P31 / PP		Préleveur P32/ PP			
	Contrôle initial : 17/08/2020		Contrôle final : 25/08/20	Contrôle initial : 17/08/2020		Contrôle final : 25/08/20
Date Contrôle	80 ml			80 ml		
Volume unitaire cible	80 ml			80 ml		
répétition	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml
1	79	5,47	78	83	4,16	84
2	81	5,37	81	80	4,10	81
3	78	5,22	78	81	3,75	79
4	78	5,25	78	83	3,97	82
5	77	5,31	84	83	4,06	82
moyenne (5 répétitions)	78,6	5,32	79,8	82,0	4,01	81,6
écart type	1,5	0,1	2,7	1,4	0,2	1,8
CV répétabilité	1,9%	1,9%	3,4%	1,7%	4,0%	2,2%
Conformité FD T 90-523-2	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Ecart volume unitaire /volume initial	-1,5%			0,5%		
Conformité avant/après échantillonnage (<5%)	oui			oui		

Référence/Type préleveur	Préleveur P33/ PP			Préleveur P34/PP		
	Contrôle initial : 17/08/2020		Contrôle final : 25/08/20	Contrôle initial : 17/08/2020		Contrôle final : 25/08/20
Volume unitaire cible	120 ml			120 ml		
répétition	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml
1	118	3,13	116	130	2,16	126
2	116	3,09	115	132	2,00	126
3	120	3,15	114	132	2,07	126
4	120	3,16	116	130	2,06	124
5	116	3,12	118	130	1,97	128
moyenne (5 répétitions)	118,0	3,13	115,8	130,8	2,05	126,0
écart type	2,0	0,0	1,5	1,1	0,1	1,4
CV répétabilité	1,7%	0,9%	1,3%	0,8%	3,6%	1,1%
Conformité FD T 90-523-2	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Ecart volume unitaire /volume initial	1,9%			3,7%		
Conformité avant/après échantillonnage (<5%)	oui			oui		

Référence/Type préleveur	Préleveur P36/PP			Préleveur P35/PP			
Date Contrôle	Contrôle initial : 17/08/2020		Contrôle final : 25/08/20	Contrôle initial : 17/08/2020		Contrôle final : 25/08/20	
Volume unitaire cible	160 ml			160 ml			
	répétition	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml	volume mesuré ml	Temps (sec)	volume mesuré ml
	1	155	2,38	158	156	5,62	182
	2	154	2,34	156	162	5,66	184
	3	155	2,34	156	151	5,72	180
	4	160	2,22	156	160	5,59	184
	5	160	2,31	156	154	5,60	186
moyenne (5 répétitions)		156,8	2,32	156,4	156,6	5,64	183,2
écart type		2,9	0,1	0,9	4,4	0,1	2,3
CV répétabilité		1,9%	2,6%	0,6%	2,8%	1,1%	1,2%
Conformité FD T 90-523-2		oui	oui	oui	oui		oui
Ecart volume unitaire /volume initial		0,3%			-17,0%		
Conformité avant/après échantillonnage (<5%)		oui			Non		

Annexe 2 : Liste des stations d'épuration et des secteurs d'activité

Stations d'épuration et des secteurs d'activités : nom, type, capacité ou type de traitement, localisation, organisme de prélèvement ayant intervenu et nombre de campagne

Nom station épuration ou secteur activité	Type station épuration	Capacité Nominale (EH) ou type de traitement	Département	Intervenant	Nbre de campagnes d'échantillonnage
STATION D'EPURATION DE FEILLENS	urbaine	12 000	AIN	AERMC	1
STATION D'EPURATION DE VALBONNE - BOUILLIDES	urbaine	30 000	ALPES MARITIMES	AERMC	1
STATION D'EPURATION DE LA COTE ST ANDRE - CHARPILLATES	urbaine	8 777	ISERE	AERMC	1
STATION D'EPURATION DE MELISEY - ST BARTHELEMY	urbaine	2 300	HAUTE SAONE	AERMC	1
STATION EPURATION VILLEFRANCHE	urbaine	130 000	RHONE	AERMC	1
STATION EPURATION MORANCE	urbaine	5 500	RHONE	AERMC	1
STATION EPURATION LANCIE	urbaine	5 333	RHONE	AERMC	1
STATION EPURATION MACLAS	urbaine	2 100	LOIRE	AERMC	1
STATION EPURATION CHALLANS	urbaine	41 000	VENDEE	LEAV	2 (hiver/été)
STATION EPURATION LUÇON	urbaine	14 000	VENDEE	LEAV	2 (hiver/été)
STATION EPURATION POUZAUGES	urbaine	13 400	VENDEE	LEAV	2 (hiver/été)
STATION EPURATION SABLE OLONNE	urbaine	112 500	VENDEE	LEAV	2 (hiver/été)
STATION EPURATION ALLASSAC	urbaine	6 200	CORREZE	SGS	1
STATION EPURATION DONZENAC	urbaine	2 000	CORREZE	SGS	1
STATION EPURATION MAGNY EN VEXIN	urbaine	10 000	VAL D'OISE	SGS	1
STATION EPURATION MAROLLES SAINT VRAIN	urbaine	22 000	ESSONNE	SGS	1
STATION EPURATION NANGIS	urbaine	15 000	SEINE ET MARNE	SGS	1

STATION EPURATION ROSNY SUR SEINE	urbaine	135 417	YVELINES	SGS	1
STATION EPURATION CORBEIL-Essonnes	urbaine	96 000	ESSONNE	SGS	1
STATION EPURATION COULOMMIERS	urbaine	40 000	SEINE ET MARNE	SGS	1
STATION EPURATION BRIVE	urbaine	215000	CORREZE	SGS	1
STATION EPURATION SAINT PANTALEON - BERNOU	urbaine	1500	CORREZE	SGS	1
SYNDICAT INTERCOMMUNAL DE TRAITEMENT DES DECHETS	industrielle	Prétraitement	HAUT RHIN	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Fabrication de plat préparés	industrielle	Prétraitement Physico-chimique	ISERE	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Fabrication d'huiles et graisses alimentaires	industrielle	Prétraitement Physico-chimique	HAUTE NORMANDIE	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Hopital	industrielle	Rejet brut vers réseau	LOIRE ATLANTIQUE	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Abattage, découpe et conditionnement de viandes	industrielle	Rejet sortie Station d'épuration	VAUCLUSE	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Fonderie	industrielle	Prétraitement Physico-chimique	HAUTE NORMANDIE	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Production de parfums et de produits cosmétiques	industrielle	Rejet brut vers réseau d'assainissement	VAL D'OISE	APAVE	1
SECTEUR ACTIVITE Dépolissage, sérigraphie, lavage, décapage...verre	industrielle	Traitement physico-chimique	HAUTE NORMANDIE	APAVE	1

Annexe 3 : Résultats par organisme avec le laboratoire d'analyse unique

Moyenne robuste, incertitude de mesure élargie (k=2) et contribution échantillonnage de chaque organisme de prélèvement pour la matrice Eau Entrée

	Organisme	nb données	Chlorures	COT	DBO	DCO	MES	NKJ	PTOT
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L N	mg/L P
Moyenne Robuste	P1	8	108	103	246	603	232	67	7,8
	P3	7			168	539	267	57	6,0
Incertitude de mesure élargie (k=2)	P1	8	2,2%	20%	27%	16%	17%	3,2%	5,5%
	P3	7			18%	15%	32%	5,0%	6,4%
Contribution Echantillonnage	P1	8	0%	26%	19%	20%	85%	1,0%	14%
	P3	7			0%	0%	57%	4,2%	28%
U analytique LABO A (k=2)			15	26	14	17	7	31	13

Moyenne robuste, incertitude de mesure élargie (k=2) et contribution échantillonnage de chaque organisme de prélèvement pour la matrice Eau Sortie

	Organisme	nb données	Chlorures	COT	DBO	DCO	MES
			mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Moyenne Robuste	P1	8	126	13,5	5,4	41,7	11,2
	P2	8	181	9,20		28,6	6,5
	P3	9				22,6	6,2
Incertitude de mesure élargie (k=2)	P1	8	2,4%	16%	24%	12%	28%
	P2	8	2,3%	20%		22%	35%
	P3	9				23%	81%

Contribution Echantillonnage	P1	8	25%	49%	41%	57%	20%
	P2	8	21%	0%		7%	78%
	P3	9				48%	87%
U analytique (LA)			15	26	14	18	47

Moyenne robuste, incertitude de mesure élargie (k=2) et contribution échantillonnage de chaque organisme de prélèvement pour la matrice Eau Sortie (suite)

	Organisme	nb données	NKJ	PTOT	Nitrates	Nitrites	Ammonium
			mg/L N	mg/L P	mg/L NO3	mg/L NO2	mg/L NH4
Moyenne Robuste	P1	8	6,8	1,3	6,3	0,81	6,5
	P2	8	4,1	1,5	2,1	0,42	3,9
	P3	9	4,0	1,3	5,6	0,27	
Incertitude de mesure élargie (k=2)	P1	8	3,1%	4,2%	0,0%	4,4%	13%
	P2	8	7,0%	6,7%	0,0%	8,2%	2,5%
	P3	9	6,6%	8,5%	41%	31%	
Contribution Echantillonnage	P1	8	48%	100%	-	0%	0%
	P2	8	0%	0%		45%	8%
	P3	9	45%	0%	78%	59%	
U analytique (LA)			31	13	12	11	32